

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Jakelyne Viana Coelho**

***SÍNTESE DE CATALISADORES BASEADOS EM SILICATOS  
MESOPOROSOS CONTENDO FERRO OU NIÓBIO PARA USO EM  
SISTEMAS CATALÍTICOS HETEROGÊNEOS***

Belo Horizonte  
2013

UFMG/ICEx/DQ. 996<sup>a</sup>

T. 454<sup>a</sup>

JAKELYNE VIANA COELHO

***SÍNTESE DE CATALISADORES BASEADOS EM SILICATOS  
MESOPOROSOS CONTENDO FERRO OU NIÓBIO PARA USO EM  
SISTEMAS CATALÍTICOS HETEROGÊNEOS***

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Belo Horizonte

2013

Coelho, Jakelyne Viana

C672s Síntese de catalisadores baseados em silicatos mesoporosos contendo ferro ou nióbio para uso em sistemas catalíticos heterogêneos. [manuscrito] / Jakelyne Viana Coelho. 2013.

Vii,92f. : il.

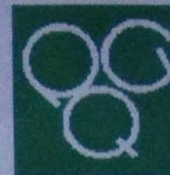
Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira

Co-orientador: Marcio César Pereira

Tese (doutorado) - UFMG/ICEx/Depto Química

1. Fotocatálise - Teses 2.  $\beta$  Pineno - Teses 3. Rodamina-B - Teses 4.  $\alpha$  Pineno - Teses I. Oliveira, Luiz Carlos Alves, Orientador II. Pereira, Marcio César, Co-orientador III. Título.

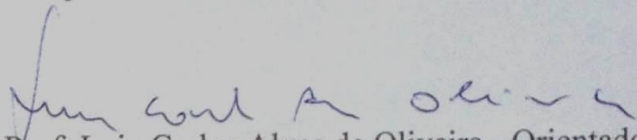
CDU 043




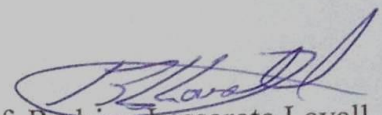
"Síntese de Catalisadores Baseados em Silicatos Mesoporosos Contendo Ferro  
ou Nióbio Para Uso em Sistemas Catalíticos Heterogêneos"

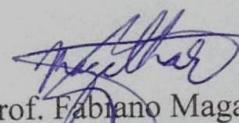
Jakelyne Viana Coelho

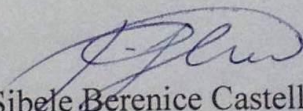
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira - Orientador  
UFMG

  
Profa. Flávia Cristina Camilo Moura  
UFMG

  
Prof. Rodrigo Lassarote Lavall  
UFMG

  
Prof. Fábio Magalhães  
UFLA

  
Profa. Sibel Berenice Castellã Pergher  
UFRN

Belo Horizonte, 03 de dezembro de 2013.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu Deus pela vida, por ter me abençoado sempre, por ter me dado o direito de adquirir experiências muito importantes e por ter cuidado de mim.

À minha família por todo apoio e confiança. Mamãe e Papai, vocês são meu exemplo e orgulho. Náina e Samuca, vocês são os melhores irmãos que Deus poderia ter me dado.

Aos meus tios pelo apoio, especialmente, minha tia Rosa, mãe/tia, obrigada pelo exemplo de uma mulher guerreira.

Ao meu grande orientador, Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira, minha imensa gratidão por ter me acolhido em um momento de desespero no doutorado, minha gratidão por ter me permitido aprender Catálise e adquirir conhecimentos em uma área tão desafiadora e promissora. Minha grande admiração pelo tão dedicado profissional e pelo imenso exemplo de vida.

Ao meu co-orientador, Prof. Márcio César Pereira, pelas imensas ajudas. Muito obrigada pelas ajudas nas interpretações dos dados, pelas ideias para conduzir o trabalho e pelo exemplo de profissional competente.

Ao meu orientador de IC e mestrado, Prof. Matheus Puggina de Freitas, pelo exemplo e pelo estímulo em seguir a carreira acadêmica. Muito obrigada por me ensinar a amar química.

Ao Prof. José Domingos Fabris pela gentileza e pela força e pelos valiosos conselhos.

Ao Prof. Karim Sapag pela recepção, gentileza e pela presteza na Argentina.

Ao Cris pelo imenso companheirismo. Você fez parte de toda a minha trajetória acadêmica. Não há palavras para agradecer-te.

A todos os meus professores da UFLA e da UFMG pela minha formação e por todos os conselhos profissionais.

Aos amigos de Lavras e amigas de república, vocês fazem toda a diferença na minha vida. Com vocês, vivi grandes momentos e amadureci demais. Sinto muita saudade de todos e de tudo. Ocuparia uma página inteira para citá-los.

Aos amigos de Belo Horizonte, vocês foram essenciais para tornar mais leve e mais alegre minha estadia aqui.

Aos colegas de maior convívio, especialmente, Soneca, Everton Luís, Clináscia, Marcim, Cássius Klay, Bárbara, Poly, Nath, Prix, Gabi, Marinex, Vitim, Talita, Giovana, Gisele, Grazi, Jociani, Augusto, Zé Galinha e Diana.

Aos amigos que fiz na Argentina.

Aos membros da banca por colaborarem com meu crescimento.

Aos funcionários do Departamento de Química, muito obrigada pelos serviços prestados, pelas análises realizadas e pela gentileza, especialmente ao Seu Luís da portaria, obrigada pelo humor contagiante.

Aos funcionários da Cantina e do Xerox pelos serviços prestados.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas análises realizadas.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro para realização do doutorado e à Capes pelo auxílio para realização do doutorado sanduíche.

À Capes e à Fapemig

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>i</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>ii</b>
<b>LISTA DE ESQUEMAS</b> .....	<b>iv</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>v</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vii</b>
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>15</b>
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	15
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>18</b>
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 SILICATOS NANOESTRUTURADOS .....	18
2.1.1 INCORPORAÇÃO ISOMÓRFICA NA ESTRUTURA DA MCM-41 .....	22
2.1.2 CATALISADORES MESOPOROSOS MODIFICADOS COM FERRO .....	22
2.1.3 CATALISADORES MESOPOROSOS CONTENDO NIÓBIO.....	24
2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	25
2.2.1 FOTOCATÁLISE .....	27
2.2.2 SISTEMA FENTON .....	29
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>31</b>
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 SÍNTESES DOS MATERIAIS E TESTES CATALÍTICOS.....	31
3.1.1 TESTES CATALÍTICOS.....	33
3.2 CARACTERIZAÇÕES .....	35
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>37</b>
4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES MODIFICADOS COM NIÓBIO .....	37
4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX) .....	37
4.2 MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA E TRANSMISSÃO.....	38
4.3 DETERMINAÇÃO DE GRUPOS PEROXOS .....	42
4.4 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N <sub>2</sub> .....	42
4.5 DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	43
4.6 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS).....	45
4.8 OXIDAÇÃO DO B-PINENO: CATALISADORES MODIFICADOS COM NIÓBIO .....	47
4.9 DEGRADAÇÃO DA MOLÉCULA RODAMINA-B .....	52
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>59</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	59
5.1.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES MODIFICADOS COM FERRO.....	59
5.1.1.1 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR .....	59
5.1.1.2 ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	60
5.1.1.3 ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).....	63
5.1.1.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX) .....	65
5.1.1.5 ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N <sub>2</sub> .....	66
5.1.1.6 ESTUDOS POR REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) .....	68
5.1.1.7 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	70
5.1.1.8 DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	74

5.1.1.9 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS) .....	76
5.2.2 ISOMERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE A-PINENO: CATALISADORES MODIFICADOS COM FERRO .....	84
<b>CAPÍTULO 6 .....</b>	<b>89</b>
6.1 CONCLUSÃO .....	89
6.2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	90



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Potencial Redox de alguns Oxidantes .....	26
Tabela 2.	Efeito do catalisador de nióbio na conversão e seletividade da oxidação de $\beta$ -pineno com $H_2O_2$ em solução de $CH_3CN$ .....	48
Tabela 3.	Efeito do catalisador Nb-MCM na conversão e seletividade da oxidação de $\beta$ -pineno com $H_2O_2$ em solução de $CH_3CN$ .....	50
Tabela 4.	Parâmetros Mössbauer obtidos para as amostras $Fe^{3+}$ -MCM e $Fe^{2+}$ -MCM à temperatura de $-193^\circ C$ .....	73
Tabela 5.	Isomerização do óxido de $\alpha$ -pineno (1) em solução de acetona.....	86

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representação dos diferentes tipos de poros.....	19
Figura 2.	Estruturas pertencentes à família M41S: (a) estrutura cúbica MCM-48; (b) estrutura hexagonal MCM-41; (c) estrutura lamelar MCM-50.....	20
Figura 3.	Possível mecanismo para formação da MCM-41: a) iniciado por cristais líquidos do direcionador; b) iniciado por ânions silicato (efeito cooperativo).....	21
Figura 4.	(a) Estruturas dos compostos de Fe contendo sítios ácidos de Bronsted e (b) de Lewis. ....	24
Figura 5.	Esquema representativo da estrutura de banda de uma partícula de um semicondutor em processo de geração de radical hidroxila via fotocatalise. BV: banda de valência; BC: banda de condução .....	28
Figura 6.	(a) Padrões de difração de Raios-X para os materiais MCM-41, Nb-MCM e Nb-MCM//H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à baixo ângulo; (b) Padrões de difração de Raios-X para os materiais MCM-41, Nb-MCM e Nb-MCM//H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à ângulos maiores.....	37
Figura 7.	(a) Micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura. (b) Espectros EDS para MCM-41 e Nb-MCM//H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	39
Figura 8.	(a) Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão para MCM-41, Nb-MCM e Nb-MCM//H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	41
Figura 9.	(a) Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> ; (b) distribuição do tamanho de poros para os materiais modificados com nióbio.....	43
Figura 10.	Perfis TPD-NH <sub>3</sub> para os materiais contendo nióbio.....	44
Figura 11.	Espectros de XPS para as amostras MCM-41, Nb-MCM e Nb-MCM//H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	45
Figura 12.	(a) Espectros Raman dos catalisadores MCM-41, Nb-MCM e Nb-MCM//H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; (b) e a ampliação na região de 994 cm <sup>-1</sup> .....	46
Figura 13.	Produtos de oxidação do β-pineno obtidos pela reação catalisada por Nb-MCM//H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Nb-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (óxido de nióbio tratado com peróxido de hidrogênio).....	47
Figura 14.	Seletividade de vários produtos de oxidação para as reações de β-pineno com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em solução de CH <sub>3</sub> CN catalisada por Nb-MCM//H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	49
Figura 15.	Seletividade dos produtos de oxidação nas reações catalisadas por Nb-MCM/Nb-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de β-pineno com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em Solução de CH <sub>3</sub> CN <sup>a</sup> .....	51
Figura 16.	Cinética da descoloração rodamina-B com peróxido de hidrogênio monitorizada por espectroscopia UV-Vis.....	53
Figura 17.	Porcentagem de conversão obtida após sucessivas reutilizações.....	54
Figura 18.	(a) Espectro de massa de uma solução contendo rodamina B (20 mg L <sup>-1</sup> ) e a estrutura do corante catiônico orgânico (rodamina-B); ESI-MS de rodamina com os catalisadores, (b) com Nb-MCM por 30 min e (c) Nb-MCM// H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por 30 min.....	55

Figura 19.	Proposta de perda do grupo C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> do Íon m/z=443 da Rodamina-B.....	56
Figura 20.	Padrão de Rodamina B e estrutura dos íons.....	56
Figura 21.	Proposta de estruturas da fragmentação da Rodamina-B.....	57
Figura 22.	Proposta de estruturas de degradação da molécula de Rodamina-B.....	57
Figura 23.	Fotografia dos materiais: frasco à esquerda é referente à MCM-41; frasco central é referente à Fe <sup>2+</sup> -MCM e frasco à direita é referente à Fe <sup>3+</sup> -MCM.....	60
Figura 24.	(a) Micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura para todos os materiais. (b) Espectros EDS para a série de catalisadores modificados com ferro.....	62
Figura 25.	Microscopia eletrônica de transmissão para os materiais MCM-41 e MCM modificadas com ferro.....	64
Figura 26.	Padrões de difração de Raios-X para os materiais MCM-41, Fe <sup>2+</sup> -MCM e Fe <sup>3+</sup> MCM.....	66
Figura 27.	(a) Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> ; (b) distribuição do tamanho de poros para os materiais modificados com ferro.....	67
Figura 28.	Perfis à Temperatura Programada de Redução para a série: Fe <sup>3+</sup> -MCM, Fe <sup>2+</sup> -MCM e MCM-41.....	69
Figura 29.	Espectros Mössbauer à temperatura ambiente para Fe <sup>3+</sup> -MCM e Fe <sup>2+</sup> -MCM.....	71
Figura 30.	(a) Espectros Mössbauer à baixa temperatura (-193 °C) para Fe <sup>3+</sup> -MCM e Fe <sup>2+</sup> -MCM. (b) Distribuição de campo hiperfino para Fe <sup>2+</sup> -MCM.....	72
Figura 31.	Perfis TPD-NH <sub>3</sub> para os materiais contendo ferro.....	75
Figura 32.	Espectros de XPS para as amostras Fe <sup>2+</sup> -MCM e Fe <sup>3+</sup> -MCM.....	77
Figura 33.	Espectros de XPS para as amostras Fe <sup>2+</sup> -MCM e Fe <sup>3+</sup> -MCM.....	78
Figura 34.	Espectros de XPS para as amostras Fe <sup>2+</sup> -MCM e Fe <sup>3+</sup> -MCM.....	79
Figura 35.	Espectros de EPR para as amostras Fe <sup>2+</sup> -MCM e Fe <sup>3+</sup> -MCM.....	80
Figura 36.	Estrutura química do corante Azul de Metileno.....	80
Figura 37.	Cinética da degradação do azul de metileno 100mgL <sup>-1</sup> : (a) 10mg do material, 9,9mL de azul de metileno, 0,1mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Sistema Fenton heterogêneo).....	81
Figura 38.	Medidas de Potencial Zeta das amostras Fe <sup>2+</sup> -MCM e Fe <sup>3+</sup> -MCM em uma função do pH.....	82
Figura 39.	ESI-MS do azul de metileno após a reação na presença dos catalisadores.....	83
Figura 40.	Cinética da degradação do azul de metileno 50mgL <sup>-1</sup> : (a) 10mg do material, 10mL de azul de metileno (Fotocatálise).....	84
Figura 41.	Produtos de transformação do óxido de α-pineno em catálise ácida.....	85
Figura 42.	Isomerização do óxido de α-pineno catalisado por Fe-MCM em solução de acetona (substrato: 0.75 mmol; volume total: 5.0mL;40°C).....	87

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.	Reações para geração de radicais hidroxila através do processo fotocatalítico.....	28
Esquema 2.	Esquema de preparação dos materiais MCM-41, Fe <sup>3+</sup> MCM e Fe <sup>2+</sup> -MCM.....	32
Esquema 3.	Modificação com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em Nb-MCM.....	33

## RESUMO

Essa tese de doutorado trata do desenvolvimento de novos materiais à base de silicatos mesoporosos modificados com átomos de ferro e nióbio para uso em processos catalíticos. O principal objetivo desse trabalho foi desenvolver materiais mesoporosos, com alta área específica, para atuarem como catalisadores em reações que envolvam sítios oxidantes ou ácidos, para a obtenção de produtos da química fina e na oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso. A síntese dos materiais foi executada através da polimerização de tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de sílica, sobre arranjos supramoleculares de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), utilizados como direcionadores de estrutura, juntamente com os sais de ferro e nióbio. Os materiais foram caracterizados por diversas técnicas de caracterização, sendo que a DRX e a Espectroscopia Mossbauer indicam a incorporação de Fe e Nb na estrutura do silicato. Estudos texturais apontam materiais com elevada área superficial, com valores de 1165 e 799 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para Fe<sup>3+</sup>-MCM e Fe<sup>2+</sup>-MCM, respectivamente, e 960 e 910 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para Nb-MCM e Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. As reações envolvendo a oxidação do  $\alpha$ -pineno, utilizando os catalisadores de nióbio, mostraram que a presença do nióbio auxiliou na conversão do  $\alpha$ -pineno em produtos oxidados de alto valor agregado. Utilizando estes mesmos catalisadores, foi permitido, através da análise por ionização por eletrospray acoplado ao espectrômetro de massas (ESI-MS) observar a oxidação/degradação da molécula de Rodamina-B, simulando a degradação de um corante têxtil. Para a isomerização do  $\beta$ -pineno foram utilizados os catalisadores modificados com átomos de ferro. Foi possível observar uma maior conversão do  $\beta$ -pineno em produtos de valor agregado, destacando a maior eficiência catalítica dos materiais modificados com ferro, quando comparados com a MCM-41. As reações de oxidação/degradação da molécula modelo azul de metileno foi realizada utilizando também os catalisadores modificados com ferro e monitorada por ESI-MS. Foi possível observar que os materiais que contém ferro são capazes de gerar radicais oxidantes que reagem com a molécula azul de metileno (conversão de aproximadamente 90%). Dessa forma, esse trabalho visou colaborar, de uma maneira geral, para a compreensão dos efeitos da presença de íons metálicos em silicatos mesoporosos, como a MCM-

41, assim como a contribuição para possíveis aplicações industriais desses materiais.

## ABSTRACT

This thesis deals with the development of new materials based on mesoporous silicate, modified with iron and niobium atoms, for use in catalytic processes. The focus of this work was to develop mesoporous materials with high specific area, that act as a catalyst in the oxidation and isomerization, to obtain fine chemicals and in the oxidation/degradation of molecules model, simulating textile dyes an industrial waste. The synthesis of these materials was performed by polymerizing tetraethoxysilane (TEOS) as silica source, supramolecular arrangements of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as structure drivers, with iron and niobium salts. The materials were characterized by various characterization techniques, and the Mossbauer spectroscopy and XRD indicated the incorporation of Fe and Nb in the silicate structure. Studies textural point materials with high surface area, with values of 1165 and 799 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for Fe<sup>3+</sup>-MCM and Fe<sup>2+</sup>-MCM, respectively, and 960 to 910 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> to Nb-MCM and Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> respectively. The reactions involving the oxidation of  $\alpha$ -pinene using niobium catalysts showed that the presence of niobium assisted the conversion of  $\alpha$ -pinene into oxidized products of high added value. It was possible to observe the oxidation/degradation of Rhodamine-B molecule using ESI-MS analysis and the same catalyst. For the isomerization of  $\beta$ -pinene catalysts modified with iron atoms were used. It was possible to observe a greater conversion of  $\beta$ -pinene into value added products, highlighting the higher catalytic efficiency of the modified materials with iron when compared with MCM-41. The reactions of oxidation/degradation of methylene blue model molecule were performed, also using the modified catalysts with iron, and monitored by ESI-MS. It was observed that the iron-containing materials are able to generate oxygen radicals, which react with the methylene blue molecule (conversion of about 90%). In conclusion this study aimed to cooperate, in a general way, for the understanding of the effects of metal ions in the structure of mesoporous silicates, such as MCM-41, as well as improve to potential interest of these materials for the industry.

# CAPÍTULO 1

## 1 Introdução e Objetivos

Silicatos porosos têm seu uso consolidado em diversas aplicações industriais, como em processos catalíticos, de adsorção ou que envolvam troca iônica [1]. As excelentes propriedades químicas e físicas, tais como elevada atividade catalítica e alta estabilidade térmica são os maiores destaques. No entanto, silicatos microporosos, como Zeólitas, devido à restrição do tamanho de poros, não são utilizadas em processos que envolvem moléculas volumosas [2].

A partir da década de 90, pesquisadores da Mobil Oil Corporation patentaram materiais mesoporosos à base de sílica com diâmetro de poros variando de 2 a 50 nm, que ficaram conhecidos como família M41S [3]. O material mais estudado da família M41S é a MCM-41 e isso se deve à sua facilidade de síntese, aliada às características pouco usuais, como canais com tamanhos e forma bem definidos, elevada área específica, estabilidades térmica e hidrotérmica [4].

A MCM-41 pode ser estrategicamente modificada de forma a melhorar substancialmente sua atividade e seletividade catalíticas. A modificação de peneiras moleculares, como a MCM-41, através da introdução de metais de transição, dá-se o nome de 'peneiras redox' [5]. Silicatos, que são chamados de peneiras redoxes, apresentam em sua estrutura metais de transição substituídos isomorficamente através de um processo de dopagem, que via de regra consiste na utilização de géis aquosos contendo fonte dos elementos estruturais (Al, Si, P, etc), fonte dos metais a serem adicionados, um agente mineralizante e o agente direcionador da estrutura. Outro método de modificação é após a síntese, onde se adiciona o metal de transição em peneiras já preparadas (impregnação). Um dos maiores problemas deste método é a lixiviação dos sítios ativos durante a reação catalítica.

No contexto descrito, nesse trabalho estudaram-se materiais à base de silicatos mesoporosos com alta área superficial, modificados superficialmente com íons ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) e íons nióbio ( $\text{Nb}^{5+}$ ), uma vez que estudos e



aplicações com estes íons como elementos modificadores não foram totalmente explorados e seus óxidos puros não apresentam elevada atividade catalítica.

O ferro é um elemento promissor para ser adicionado à rede de silicatos mesoporosos, seja como elemento dopante ou suportado, devido às suas propriedades catalíticas e sua grande disponibilidade na crosta terrestre. Esse é o primeiro estudo que visa comparar o efeito dos diferentes íons ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) em reações de oxidação após sua incorporação na estrutura da MCM.

O Brasil é o principal fornecedor de nióbio no mundo, o que torna um grande atrativo a justificativa para essa pesquisa, além disso, suas propriedades catalíticas ainda não foram bem exploradas [6]. Materiais contendo nióbio apresentam a habilidade de formação de grupos altamente oxidantes conhecidos como sítios peroxos, na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esses materiais são potenciais doadores de oxigênio para substratos orgânicos em meio aquoso e estudos com nióbio em silicatos mesoporosos aplicados em reações de oxidação ainda são pouco relatados na literatura.

Foram preparados cinco materiais denominados MCM-41,  $\text{Fe}^{2+}$ -MCM,  $\text{Fe}^{3+}$ -MCM, Nb-MCM e Nb-MCM// $\text{H}_2\text{O}_2$ . As sínteses, bem como suas caracterizações, serão mostradas posteriormente.

O objetivo geral desse trabalho consiste no preparo de materiais baseados em silicatos mesoporosos modificados por metais de transição (Fe ou Nb), a fim de testá-los em diferentes reações de oxidação.

Os objetivos específicos são:

- ✓ Avaliar o efeito da incorporação de íons ferro ou nióbio nos silicatos mesoporosos; Serão avaliadas as alterações estruturais causados pelos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na substituição ao  $\text{Si}^{4+}$  na rede da MCM.
- ✓ Comparar a eficiência dos catalisadores baseados em Nb-MCM e Nb-MCM previamente tratada com peróxido de hidrogênio (geração de gruposperoxos);
- ✓ Testar a capacidade de degradação, baseados em sistemas tipo-Fenton e fotocatalíticos, de corantes-modelo, como as moléculas Azul de Metileno e Rodamina-B, utilizando todos os catalisadores, bem como promover isomerização e oxidação de compostos

modelo, tais como,  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno visando seu uso na química fina.

## CAPÍTULO 2

### 2 Revisão Bibliográfica

#### 2.1 Silicatos nanoestruturados

A partir da década de 80 foram criadas leis que exigiam o emprego de processos que garantissem a redução de resíduos impactantes e recalcitrantes para o meio ambiente, dessa forma as empresas tiveram que adotar tecnologias limpas. Um caminho seguido foi o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos visando substituir os catalisadores homogêneos, uma vez que catalisadores heterogêneos oferecem inúmeras vantagens, tais como facilidade de remoção/separação do catalisador do meio reacional, possibilidade de serem reutilizados, além de não serem corrosivos.

As matrizes inorgânicas são largamente utilizadas como adsorventes, catalisadores, carreadores de fármacos, cerâmicas, entre outras aplicações. Alguns exemplos de matrizes inorgânicas são as aluminas, zeólitas, vidros, argilas, silicatos mesoporosos, além de uma gama de óxidos inorgânicos [7-11].

Materiais à base de silício, como zeólitas sintéticas modificadas, cujas pesquisas eram intensas na década de 80, apresentaram-se como uma opção viável, tanto na área econômica, quanto na área ambiental. O crescente interesse industrial pelo desenvolvimento de materiais porosos à base silício fez com que esses se destacassem nas indústrias químicas e de petróleo.

Um destaque especial será dado aos silicatos mesoporosos obtidos pelo método sol-gel [6]. Esse processo permite a obtenção de materiais homogêneos com maior pureza e baixas temperaturas de síntese. Outro destaque importante é a facilidade de modificação química superficial e estrutural [12] por adição de grupos orgânicos ou inorgânicos, ampliando sua aplicabilidade.

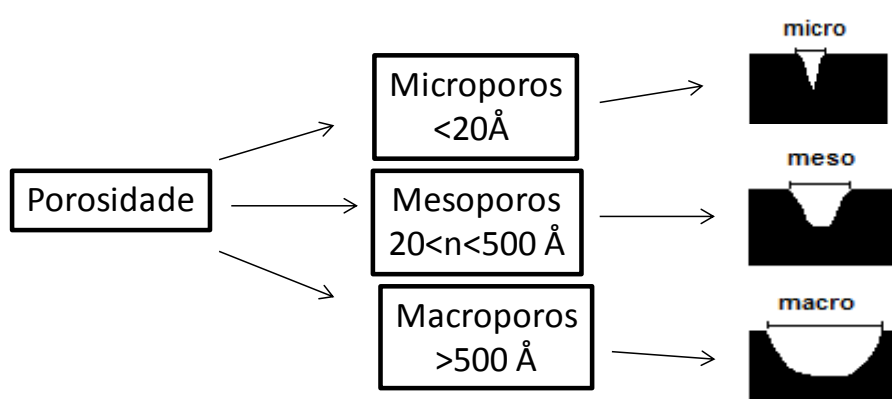
Silicatos nanoestruturados porosos têm sido extensivamente estudados para uso como catalisadores ou adsorventes. Dentre esses, as peneiras moleculares são uma família de materiais porosos que apresentam a capacidade de difusão seletiva das moléculas em seu espaço cristalino graças aos canais e cavidades de dimensões bem definidos. Em 1932, McBain introduziu o termo

peneiras moleculares para designar sólidos que atuam como peneira em nível molecular [13].

Para receber essa classificação, o sólido deve ser capaz de separar componentes de uma mistura com base nas diferenças de formas e tamanhos (Figura 1). Nas zeólitas, esse processo é possível graças aos poros, canais e cavidades apresentados pela estrutura periódica do mesmo. Essa periodicidade faz com que as zeólitas apresentem uma estreita distribuição de tamanhos de poros, onde pela IUPAC, os poros zeolíticos são considerados microporos por apresentarem diâmetros não superiores a 2 nm [14].

As composições desses materiais podem ser as mais diversas e geralmente são sintetizados com a presença de um agente direcionador (normalmente moléculas orgânicas) e átomos formadores da estrutura ordenada.

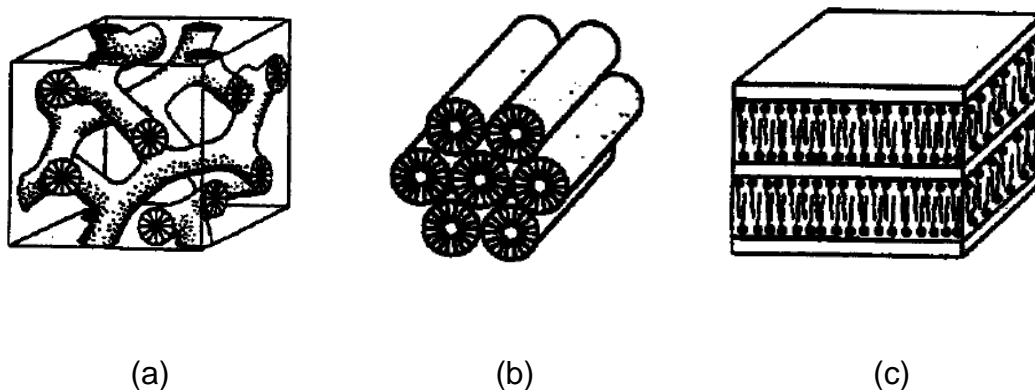
Mesmo sendo importantes suportes catalíticos ou mesmo catalisadores e meios de separação, as zeólitas não são apropriadas para reações que envolvam substratos volumosos devido ao seu pequeno diâmetro de poro. Assim, o interesse por desenvolvimentos de catalisadores com poros maiores (mesoporos) se tornou alvo de diversos grupos de pesquisa com o intuito de estender as aplicações a processos que envolvessem espécies reagentes mais volumosas. Um esquema simplificado contendo os diferentes tipos de poros é apresentado na Figura 1.



**Figura 1:** Representação dos diferentes tipos de poros.

Para a obtenção de um material mesoporoso que pudesse suprir as desvantagens dos materiais zeolíticos foram realizadas diferentes tentativas, desde a utilização de direcionadores orgânicos volumosos, que poderiam levar ao aumento do tamanho dos poros mantendo a estrutura cristalina e periódica das zeólitas, até mudanças na composição dos géis nos quais os elementos formadores foram substituídos por metais como Gálio, Berílio Ti(IV) e Fe(III) [15-18]. Contudo, essas tentativas não obtiveram o mesmo sucesso.

Diversas pesquisas seguiram até 1992 quando pesquisadores da Mobil anunciaram catalisadores baseados em silicatos mesoporosos, os quais ficaram conhecidos como Família M41S (Mobil 41 Synthesis). A peculiaridade envolvida nessas sínteses foi a utilização de um surfactante como agente direcionador, originalmente o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Alguns membros dessa família podem ser vistos na Figura 2.



**Figura 2:** Estruturas pertencentes à família M41S: (a) estrutura cúbica MCM-48; (b) estrutura hexagonal MCM-41; (c) estrutura lamelar MCM-50.

Os materiais da família M41S apresentam perfis de difração típicos, contendo um pico principal em baixo ângulo, em torno de  $2\theta$  igual a  $2^\circ$  e demais reflexões com intensidades menores e abaixo de  $10^\circ$ . O tamanho e o formato de poros são bem definidos e ajustáveis, na faixa de 1,6 a 10 nm [3]. O diâmetro de poros pode ser controlado através da escolha adequada do surfactante, aditivos e através das condições das reações.

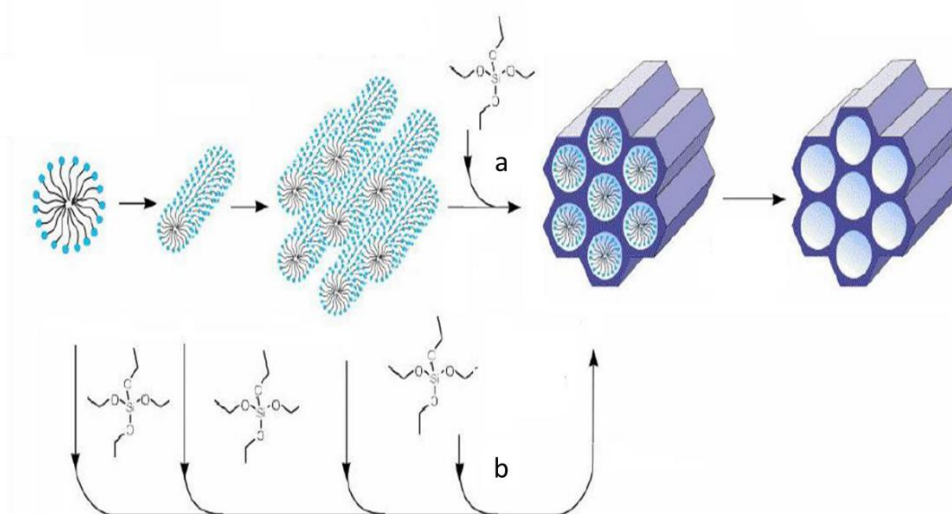
A MCM-48 (Figura 2a), um dos integrantes dessa família, apresenta uma estrutura tridimensional composta por dois sistemas de poros que se interseccionam. Através de estudos utilizando as microscopias de transmissão e varredura foi possível notar que as partículas da MCM-48 têm a mesma forma

de um octaedro truncado, porém seus poliedros não são perfeitos. A diferença entre a MCM-48 e a MCM-41 consiste na razão molar surfactante/silício nos géis de preparação, além disso, as condições de síntese da MCM-48 são bem específicas [19].

Por sua vez, a estrutura lamelar da MCM-50 (Figura 2c) pode ser representada por bicamadas de moléculas de surfactante com camadas de silicatos intercaladas entre si. As cabeças hidrofóbicas do surfactante estão direcionadas para a interface e a remoção do mesmo resulta no colapso da estrutura e na perda de porosidade. Sugere-se que as camadas de silicato nessa estrutura não sejam tão ordenadas, isto pode ser evidenciado devido à inexistência de picos de difração em ângulos mais altos.

O membro mais estudado da família M41S é a MCM-41 (Figura 2a). Esse fato se deve à sua facilidade de síntese aliada às características pouco usuais, como canais com tamanhos e forma bem definidos, elevada área específica, estabilidade térmica e hidrotérmica, o que torna esses sólidos suportes estáveis ou catalisadores potenciais para várias aplicações [20].

Enquanto nas zeólitas o processo de cristalização é mediado por uma molécula ou íon, a síntese de mesoporos baseia-se na habilidade dos surfactantes em formarem micelas, sejam elas, cilíndricas, esféricas ou mesmo outros arranjos em soluções aquosas. Um esquema simplificado das etapas de obtenção da MCM-41 encontra-se na Figura 3.



**Figura 3:** Possível mecanismo para formação da MCM-41: a) iniciado por cristais líquidos do direcionador; b) iniciado por ânions silicato (efeito cooperativo).

A etapa “a” mostrada na Figura 3 é chamada de mecanismo LCT (*Liquid Crystal Templating*) e utiliza a região contínua do solvente para criar paredes inorgânicas entre as estruturas do surfactante. O fator dominante nesse caso é a necessidade de uma organização prévia de moléculas de surfactante em uma estrutura que servirá de *templating* para a rede de silicatos. A etapa “b” é conhecida como mecanismos cooperativos, nela as espécies de silicato juntamente com o surfactante, se organizam mutuamente para promover a formação da estrutura. Várias discussões na literatura revisam a veracidade de ambos os mecanismos propostos [21,22].

### **2.1.1 Incorporação isomórfica na estrutura da MCM-41**

A substituição isomórfica utilizando íons de alumínio na rede da MCM-41 foi realizada originalmente por pesquisadores da Mobil e resultou em um material mesoporoso com um caráter ácido elevado, demonstrando alto potencial catalítico [23-25]. Dessa forma, diversos pesquisadores têm se dedicado à realização da incorporação de elementos metálicos na rede da MCM-41 motivados pela possibilidade de obtenção de materiais com força ácida variável.

Catalisadores ácidos são largamente utilizados em diversas reações orgânicas, em âmbito industrial, como a isomerização, polimerização, acilação, ozonização e esterificação [26-28]. O conhecimento e a geração controlada desses sítios são fundamentais para compreender a reatividade e seletividade, permitindo relacionar propriedades catalíticas com propriedades ácidas.

Nesse trabalho destacaremos os materiais onde foi tentada a substituição isomórfica do Si na estrutura da MCM por íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  visando criar propriedades catalíticas específicas ao material final. Além disso, será testada a incorporação de  $\text{Nb}^{5+}$  com o mesmo objetivo.

### **2.1.2 Catalisadores mesoporosos modificados com ferro**

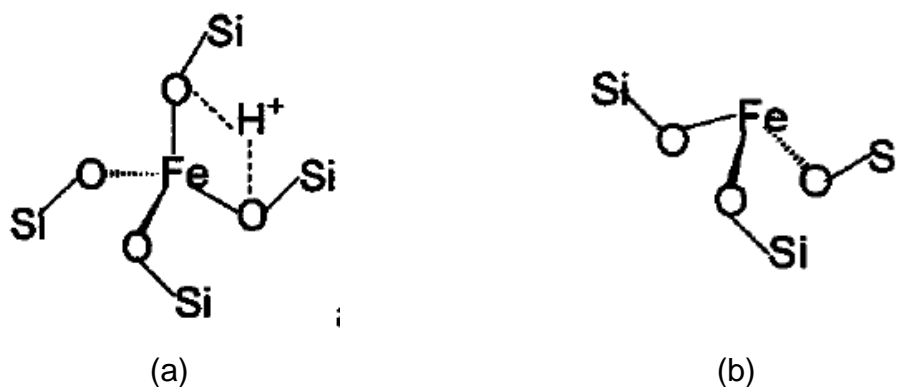
Os óxidos de ferro de maior interesse na catálise são a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e goethita,  $\alpha\text{-FeO(OH)}$ . Esses materiais têm sido amplamente utilizados como catalisadores em diversos processos, como por exemplo, em

reações de fotodegradação de corantes orgânicos [29,30]. Uma importante característica da magnetita para catálise é a presença simultânea de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na sua estrutura, que permite oxidação e redução, em processos redoxes. Outro aspecto importante é a possibilidade de introdução de diversos cátions metálicos em sua estrutura (em diferentes estados de oxidação), acarretando mudanças significativas nas propriedades catalíticas dos materiais [31]. Goethita, outro possível óxido a ser formado durante a síntese da MCM-41 modificada é um dos minerais de ferro mais facilmente obtidos, e com importantes propriedades catalíticas, seja pela ativação por radiação ou na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Essa espécie de ferro pertence ao grupo dos oxi-hidróxidos, com sistema cristalográfico ortorrômbico, com íons  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{HO}^-$  e  $\text{Fe}^{3+}$  estruturais. O  $\text{Fe}^{3+}$  na goethita está rodeado por três  $\text{O}^{2-}$  e três  $\text{HO}^-$ , formando uma estrutura octaédrica  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$  [31].

Frente aos destaques citados, a incorporação de átomos de ferro na rede da MCM-41 pode agregar características bastante desejáveis para aplicação em sistemas catalíticos. Em 1995, Yan e colaboradores realizaram a síntese da [Fe]MCM-41. A síntese foi realizada pelo método de cristalização convencional. Nitrato férrico, sílica fundida, hidróxido de sódio e brometo de cetiltrimetilamônio foram utilizados para a síntese [32]. Desde então, diversas rotas de síntese e diferentes fontes de ferro vêm sendo estudadas para a formação de estruturas mesoporosas contendo ferro, baseados em MCM-41.

Com a incorporação de íons ferro na rede da MCM-41 pode-se gerar tanto sítios ácidos de Bronsted quanto sítios ácidos de Lewis. Sítios ácidos de Bronsted consistem na existência de uma hidroxila em ponte entre o silício e o ferro (Figura 4a), já os sítios ácidos de Lewis podem ser formados por  $\text{Fe}^{3+}$  coordenados em terminações de cadeias ou defeitos estruturais [33]. O ferro tetraédrico é também considerado um ácido de Lewis pois, o átomo metálico pode expandir sua esfera de coordenação.





**Figura 4:** (a) Estruturas dos compostos de Fe contendo sítios ácidos de Bronsted e (b) de Lewis.

Trabalhos utilizando sólidos mesoporosos modificados com ferro destacam sua aplicação em reações como alquilação de fenol [34], ozonização de moléculas orgânicas como o ácido p-clorobenzóico [35], hidroxilação de fenol [36] e etc. A maioria dos trabalhos publicados envolvendo sistemas baseados em Fe/MCM-41 reportam as diferentes rotas de síntese e a manutenção do sítio isomórfico. As aplicações desses materiais em catálise ainda são bastante escassas, embora, como já mencionado, a síntese desse material não seja algo recente.

### 2.1.3 Catalisadores mesoporosos contendo nióbio

Nos últimos anos, sistemas baseados em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  têm recebido especial atenção devido à sua atividade catalítica em vários processos químicos importantes, particularmente quando elevada acidez e tolerância à água são necessárias. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tem sido utilizado como catalisador em reações de desidratação, hidratação, esterificação, eterificação, hidrólise, condensação, desidrogenação, alquilação, fotoquímica, eletroquímica, polimerização e reações de oxidação [37-41]. Os compostos de nióbio exibem propriedades especiais, importantes para a boa qualidade do catalisador, como estabilidade, forte interação metal suporte (SMSI), que os compostos de elementos vizinhos (V, Zr, Mo) na tabela periódica não possuem. Além disso, óxidos de nióbio aumentam significativamente a atividade catalítica, a seletividade e prolongam o tempo de vida do catalisador quando pequenas quantidades são adicionadas a

outros catalisadores. Em geral são empregados óxidos mistos incluindo  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Nb-Zeólita e Nb-MCM-41[42].

O Brasil é líder das reservas mundiais de nióbio (~ 98 %), seguido pelo Canadá (1,5 %) e Austrália (0,5 %), sendo também o maior produtor mundial da substância, representando 96,6 % do total mundial, concentrando no Estado de Minas Gerais a maior oferta (90 %), seguido pelo Estado de Goiás (10%). A exploração das jazidas de nióbio (pirocloro), em Araxá-MG, é realizada pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). As comprovadas propriedades catalíticas da nióbia e sua disponibilidade tornam justificável o grande interesse no estudo do comportamento desse material em diferentes processos.

Silicato mesoporoso baseado em MCM-41 contendo nióbio foi primeiramente sintetizado por Ziolkowski e colaboradores em 2003 [43,44]. Desde então, diversos estudos têm sido voltados para a obtenção de materiais altamente porosos contendo nióbio altamente disperso na rede de silicatos [45-50].

Além disso, tem sido relatado que o óxido de nióbio suportado sobre sílica exibe tanto sítios ácidos de Brønsted quanto sítios ácidos de Lewis, que permanecem ligados à superfície, mesmo na presença de água [51].

Outros relatos do uso de silicatos mesoporosos modificados com Nb envolvem aplicações em reações de transesterificação para a produção de biodiesel e reações de epoxidação [52]. Apesar das interessantes propriedades catalíticas dos niobiossilicatos, existem poucos trabalhos que relatam a utilização dos mesmos como catalisadores em reações visando a descontaminação ambiental. Utilizaremos niobiossilicatos mesoporosos para testes catalíticos de degradação de corantes orgânicos (Azul de metileno e Rodamina-B) via Processos Oxidativos Avançados na presença de peróxido de hidrogênio e aplicaremos também em reações de interesse para a química fina.

## **2.2 Processos Oxidativos Avançados**

Uma das maiores ameaças às águas é a poluição química proveniente do despejo de metais pesados, pesticidas, corantes e solventes, seja de forma direta, tais como os efluentes industriais, seja de forma indireta, como os

resíduos de biocidas e fertilizantes, largamente utilizados na agricultura. As vias para a destruição de compostos tóxicos são as mais diversas, passando por biodegradação, fotodegradação, incineração, precipitação, entre outros. Contudo, a ineficiência de alguns processos e os custos operacionais tornam inviáveis a utilização destes, sendo de grande interesse tecnológico o desenvolvimento de catalisadores que sejam eficientes e, se possível, de baixo custo [53].

Poluentes orgânicos, oriundos de rejeitos industriais, que são descartados em efluente, como os corantes têxteis, apresentam características xenobióticas [54]. Devido à complexidade dessas moléculas quanto à variedade de grupos funcionais e também à presença de grupos azo, a degradação ocorre por etapas, onde estas, muitas vezes, geram produtos muito estáveis e com potencial toxicidade. Almejando alcançar a completa oxidação (mineralização) dos poluentes orgânicos, os POA vêm se destacando graças à capacidade não seletiva de destruição de moléculas outrora resistentes às tecnologias convencionais [55, 56].

Os POAs são processos físico-químicos baseados na geração '*in situ*' de espécies intermediárias capazes de oxidar uma vasta gama de substâncias orgânicas convertendo-as em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais inócuos (processo ideal). O radical hidroxila (\*OH) é um exemplo das espécies que são geradas nos POAs, possui alto potencial de oxidação, de 2,8V versus Eletrodo Padrão de Hidrogênio, menor apenas que o flúor que é de 3,03V (Tabela 1), e reage rapidamente com moléculas recalcitrantes, o que viabiliza a utilização de tais processos em, por exemplo, tratamento de efluentes têxteis.

**Tabela 1:** Potencial Redox de alguns Oxidantes [57].

<b>Espécie</b>	<b>Potencial Redox (V, 25°C) x ENH*</b>
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36

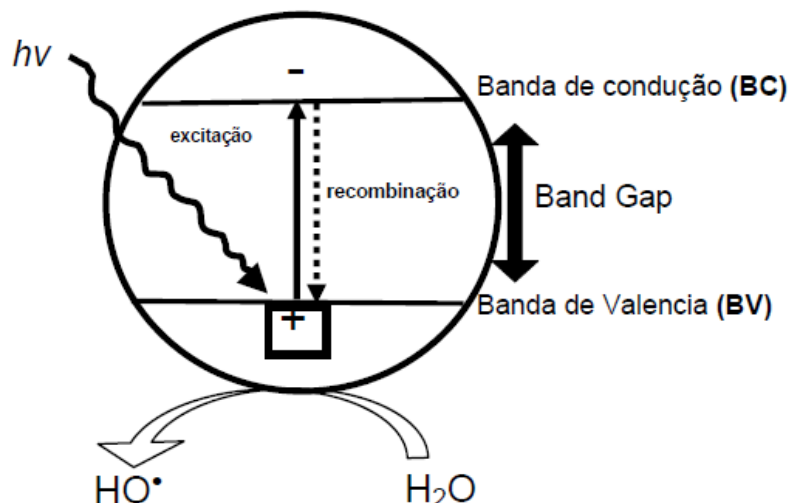
\*Eletrodo Normal de Hidrogênio

Os POAs são utilizados tanto em processos homogêneos como em heterogêneos. Exemplos de POAs via sistema homogêneo são:  $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ , Fenton ( $FeSO_4 + H_2O_2$ ), Fenton/UV,  $O_3/UV$ , entre outros. Os POAs via sistemas heterogêneos destacam-se: fotocatalise e sistema tipo-Fenton. Dentre esses, ênfase será dada nesse trabalho aos POAs que envolvam sistemas heterogêneos [58].

### 2.2.1 Fotocatálise

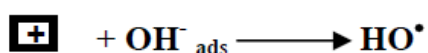
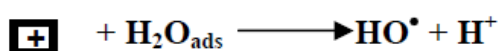
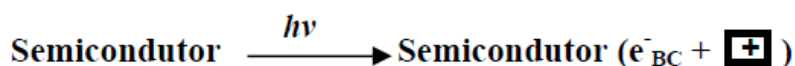
Em uma revisão publicada em 1993 por Fox e Dulay [56], a fotocatalise destaca-se pela sua ampla aplicabilidade, baixo custo e alta eficiência, o que a torna cada vez mais promissora em usos como a descontaminação ambiental. Pruden & Ollis, em 1983 [59,60], em dois trabalhos, avaliaram a possibilidade de aplicação da fotocatalise para descontaminação ambiental. Para tanto, utilizou-se como catalisador uma suspensão de  $TiO_2$  sob radiação ultravioleta a fim de degradar moléculas simples como o clorofórmio e o tricloroetileno. A mineralização completa foi observada, e desde então, estudos visando o desenvolvimento de catalisadores e a viabilidade de aplicação em problemas ambientais vem sendo realizados.

O princípio da fotocatalise consiste na presença de um semicondutor que é irradiado por luz solar ou artificial. A energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do *'band-gap'* do semicondutor para que ocorra uma transição eletrônica (excitação). Sob irradiação, o elétron da banda de valência (BV) é promovido para a banda de condução (BC) gerando sítios oxidantes e redutores. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 5 [62].



**Figura 5:** Esquema representativo da estrutura de banda de uma partícula de um semicondutor em processo de geração de radical hidroxila via fotocatalise. BV: banda de valência; BC: banda de condução.

Após a promoção do elétron da BV para a BC gera-se concomitantemente uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência (Esquema 1). Essas lacunas apresentam potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5V. Esses potenciais são suficientes para gerar radicais hidroxila a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico [62].



**Esquema 1:** Reações para geração de radicais hidroxila através do processo fotocatalítico.

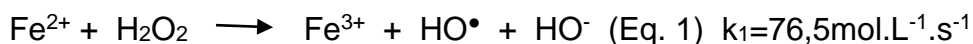
Outros estudos destacam que a degradação das moléculas não ocorre exclusivamente pelo radical hidroxila, mas também por outras espécies

radicais derivadas de oxigênio ( $O_2^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ ) formadas pela captura de elétrons foto gerados.

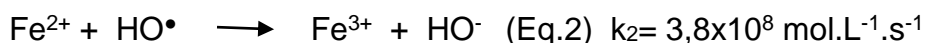
## 2.2.2 Sistema Fenton

A oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foram relatadas por Fenton, há mais de cem anos. O processo Fenton clássico consiste na produção de radicais hidroxila a partir da decomposição de peróxido e sais ferrosos, usualmente essa reação é conhecida como 'Reagente Fenton' [63].

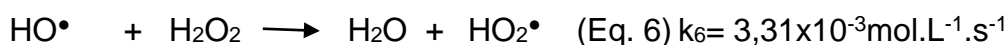
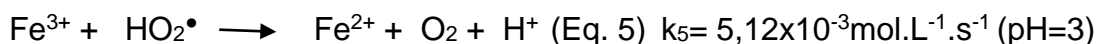
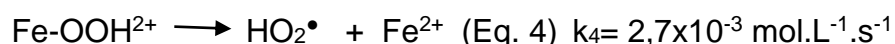
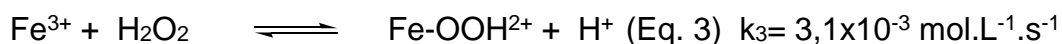
Nesse processo, os íons  $Fe^{2+}$  solubilizados atuam como redutor da molécula de  $H_2O_2$ , como resultado, ocorre a cisão da molécula de  $H_2O_2$  formando radicais  $\bullet OH$  e íons  $OH^-$ , como descrito na reação:



O radical hidroxila, na ausência de um substrato pode oxidar outro íon ferroso:



O íon férrico pode, por sua vez, reagir com outra molécula de  $H_2O_2$  e formar radicais hidroperóxidos ( $HOO^\bullet$ ) e  $Fe^{2+}$ .



As reações 1 e 6 mostram que o peróxido de hidrogênio atua tanto como um produtor (Eq. 1) quanto um consumidor de radicais hidroxila (Eq. 6). Por outro lado, os radicais hidroperóxidos ( $\bullet OOH$ ) produzidos na reação 4 não têm papel importante na oxidação de moléculas orgânicas devido à sua baixa capacidade oxidante frente aos radicais hidroxila.

O sistema disposto acima é muito eficiente, porém para que o mesmo seja ativo há a exigência do controle do pH, onde o mesmo deve estar por volta de 3 para que não ocorra a precipitação dos íons férricos na forma de hidróxidos. Além disso, a otimização tanto das concentrações de  $H_2O_2$  como a dos íons

ferrosos é fundamental, uma vez que as condições do meio podem variar e afetar o desempenho do processo [64].

Catalisadores heterogêneos baseados em sistemas de ferro suportados em uma matriz ou mesmo os óxidos de ferro são uma interessante alternativa para amenizar os problemas de precipitação do metal em pHs mais elevados. O sistema Fenton heterogêneo, sistema que consiste na geração de radicais hidroxila através da ativação de peróxido de hidrogênio por ferro, presente em uma matriz sólida, pode atuar em pH próximo da neutralidade, o que dispensa a acidificação do meio evitando a geração de lodo e permite a possibilidade da reutilização do catalisador [65,66].

Catalisadores heterogêneos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , goethita, íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  suportados em zeólitas, alumina e silicatos mesoporosos têm demonstrado elevada atividade em sistemas do tipo-Fenton. Na presença de peróxido de hidrogênio, esses materiais são capazes de promover a oxidação de contaminantes orgânicos, como por exemplo, compostos fenólicos, organoclorados e corantes através da geração de radicais hidroxilas como descrito anteriormente.

Diante desse quadro, o Brasil vem traçando um caminho de implementação de tecnologias baseadas em processos catalíticos que envolvam a obtenção de produtos com alto valor agregado. Neste trabalho, os silicatos mesoporosos contendo ferro e nióbio foram testados em reações de isomerização e oxidação de pinenos.

## CAPÍTULO 3

### 3 Materiais e Métodos

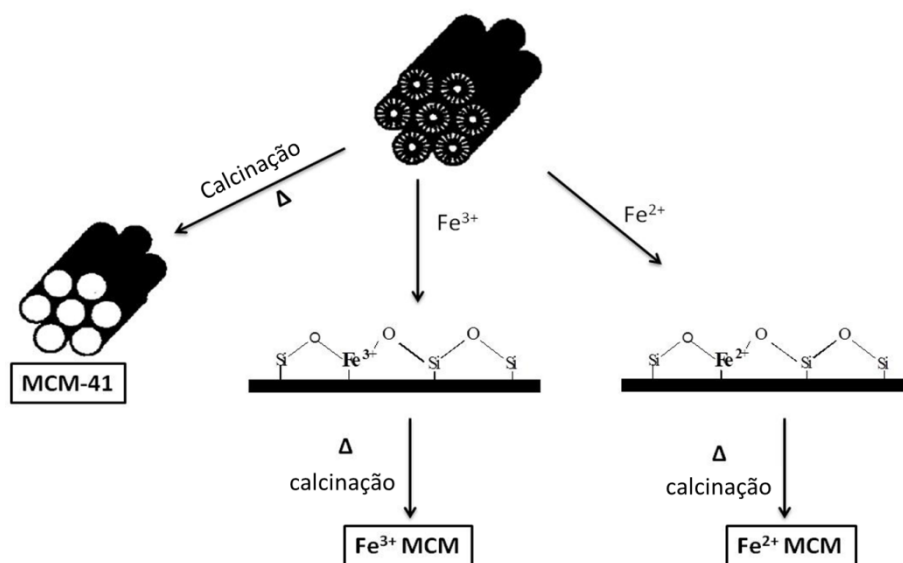
#### 3.1 Sínteses dos materiais e testes catalíticos

As sínteses dos materiais foram conduzidas no Laboratório de Química Ambiental e Novos Materiais pertencente ao Departamento de Química da UFMG.

A síntese da MCM-41 seguiu a metodologia citada pela literatura [67]. O brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (1,63 g, 4,47 mmol, Vetec) foi dissolvido numa mistura aquosa de hidróxido de sódio aquoso (10,0 mL, 1M, Aldrich), água (30,0 mL) Em seguida, foi adicionado o tetraetilortossilicato (TEOS) (3,70 mL, 17,00 mmol, Aldrich) gota a gota. As misturas foram agitadas a 25°C durante 24h com pH em torno de 11, o pH foi corrigido com solução de ácido clorídrico (HCl) até pH em torno de 7. Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com água, secados e calcinados a 600°C durante 5 h sob um fluxo de ar (100mLmin<sup>-1</sup>)

Os materiais contendo Ferro foram preparados pela incorporação direta de Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> na estrutura do silicato. Na síntese de Fe-MCM, brometo de cetiltrimetilamônio (1,63 g, 4,47 mmol, Vetec) foi dissolvido numa mistura de hidróxido de sódio (NaOH) aquoso (10,0 mL, 1M, Aldrich), água (30,0 mL) e FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O (0,16 g , 18,40 mmol, Vetec) para se obter o material Fe<sup>2+</sup>-MCM. Para obter o material Fe<sup>3+</sup>-MCM, utilizou-se como fonte de Fe<sup>3+</sup> o Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (0,23 g, 18,40 mmol, Aldrich). Em seguida, foi adicionado o TEOS (3,70 mL, 17,00 mmol, Aldrich) gota a gota. As misturas foram agitadas a 25°C durante 2h com pH em torno de 11. Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com água, secos e calcinados a 600°C durante 5h sob um fluxo de ar (100 mL min<sup>-1</sup>). Um esquema simplificado da modificação MCM após incorporação de Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> é apresentado no esquema 2.

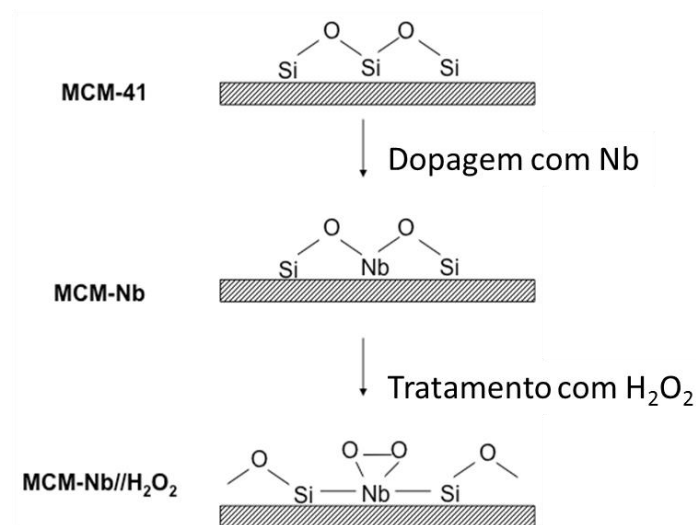




**Esquema 2:** Esquema de preparação dos materiais MCM-41,  $Fe^{3+}$ -MCM e  $Fe^{2+}$ -MCM

Para a síntese de Nb-MCM, 1,63 g de brometo de cetiltrimetilamônio (4,47 mmols; Vetec) foi dissolvido numa mistura de 10,0 mL de hidróxido de sódio (1 mol.L<sup>-1</sup>; Aldrich), 100,0 ml de água e de 0.0059g oxalato amoniacal de nióbio (18,40 mmols). Em seguida, 3,70 mL de TEOS (17,00 mmols; Aldrich) foram adicionados gota a gota. As misturas foram agitadas a 298K durante 2h mantendo o pH igual 11, através da adição do hidróxido de sódio. Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com água, secados e calcinados a 600°C durante 5 horas sob um fluxo de ar (100 mLmin<sup>-1</sup>).

O material Nb-MCM foi submetido à um tratamento com peróxido de hidrogênio a fim de gerar sítios mais ativos na superfície para reações de oxidação, como em trabalhos relatados por nosso grupo [68]. Esse tratamento foi feito com a adição de 0,30 g de Nb-MCM, 4 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (34% w/w) e 80 mL de água, deixando-os em contato durante 30 minutos. Em seguida, o material foi filtrado à vácuo, lavado com água destilada e secado em estufa durante 12 horas a 90°C. Um esquema simplificado da modificação na Nb-MCM com o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é ilustrado no esquema 3 onde está demonstrado a formação do grupo peroxo, altamente oxidante.



**Esquema 3:** Modificação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em Nb-MCM

### 3.1.1 Testes Catalíticos

#### Oxidação do Corante Azul de Metileno e Rodamina-B

A atividade catalítica do material foi avaliada na oxidação de azul de metileno (100 ppm) e Rodamina-B (20 ppm) em meio aquoso, usando peróxido de hidrogênio, como agente oxidante. Foram utilizados 9,9 mL de solução de corante com 10 mg do material e 0,1 mL de peróxido de hidrogênio (50%). A remoção foi monitorada por espectroscopia na região do UV-visível ( $\lambda_{\text{max}}=665$  nm). Todos os testes foram realizados na presença de luz ambiente.

#### Oxidação do $\beta$ -pineno

As reações foram realizadas em um reator de vidro de 50 mL acoplado a um condensador de refluxo, sob pressão atmosférica. Foi adicionado 25 mg do catalisador e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 15 mL de CH<sub>3</sub>CN, a solução foi agitada e aquecida a 60°C. Posteriormente, 3,75 mmols de  $\beta$ -pineno foram adicionados à solução e, a reação se processou por 8 horas. A reação foi monitorada por um cromatógrafo CG Varian 450, equipado com um detector FID, com coluna capilar Carbowax 20M. As condições para a Cromatografia Gasosa foram as seguintes: 80°C

durante 3 min; taxa de aquecimento: 10°C min<sup>-1</sup>; temperatura final: 250°C por 2 min; temperatura do injetor: 250°C; temperatura do detector: 280°C.

Os produtos de reação foram quantificados a partir das correspondentes áreas dos picos cromatográficos, comparando com as curvas de calibração dos padrões (-)mirtenal (≥98.5% w/w, Fluka) e (-)mirtenol (≥98.5% w/w, Fluka). Os produtos de reação foram identificados por CG/EM (Shimadzu MS-QP 5050<sup>a</sup>, acoplado ao CG Shimadzu 17A) e por comparação com as amostras autênticas.

### **Isomerização do óxido $\alpha$ -pineno**

As reações foram realizadas em um reator de vidro, com um agitador magnético e um condensador. Uma mistura (volume total de 5,0mL) de óxido de  $\alpha$ -pineno (0,75-3,00 mmol, 0,15-0,60M), dodecano (0,5mmol, 0,1M, GC como padrão interno) e do catalisador sólido (25-50mg de MCM-41, Fe<sup>3+</sup>-MCM ou Fe<sup>2+</sup>-MCM) foi intensamente agitada, sob ar, a uma temperatura entre 40-60°C. As reações foram acompanhadas por cromatografia gasosa (GC), utilizando um equipamento Shimadzu 17, equipado com uma coluna capilar Carbowax 20M e um detector de ionização de chama. Em intervalos de tempos indicados, a agitação foi interrompida e, as alíquotas foram colhidas e analisadas por GC. O balanço de massa, a seletividade e o rendimento do produto foram calculados utilizando o dodecano como um padrão interno. Qualquer diferença no balanço de massa foi atribuída à formação de produtos menores não identificados e oligômeros, que eram observáveis na GC.

Para controlar a lixiviação de metais pesados e à possibilidade de uma reação homogênea, o catalisador foi removido por centrifugação da mistura reacional à temperatura da reação para evitar a reabsorção de componentes ativos com a sílica. Nenhuma reação adicional foi observada em tais experimentos, indicando a ausência de lixiviação de Fe. As estruturas dos produtos foram identificadas por GC/MS (Shimadzu QP2010-PLUS instrumento, 70 eV) por comparação com amostras autênticas.

## 3.2 Caracterizações

### Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

Os valores de área específica (BET) foram obtidos em um equipamento *Quantachrome Autosorb 1*, situado no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG. As medidas foram realizadas utilizando nitrogênio (gasoso) com 40 ciclos de adsorção e dessorção. As amostras (100 mg) foram degaseificadas a temperatura de 200°C durante 15 horas antes da análise. Os dados obtidos foram analisados pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), pelo método BJH para determinação do diâmetro de poro.

### Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de TPR foram obtidos utilizando o equipamento Chembet-3000 (Quantachrome), sob fluxo de 80mL/min de uma mistura de 5% de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, detector TCD com corrente de 150mA e atenuação 32. A taxa de aquecimento do forno com controle de temperatura foi de 10°min<sup>-1</sup> de 30°C a 900°C.

### Temperatura Programada de Dessorção de NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>)

As propriedades ácidas dos sólidos foram determinadas pelo método de dessorção por temperatura programada usando amônia como molécula sonda. Os perfis de TPD-NH<sub>3</sub> foram obtidos utilizando o equipamento Chembet-3000 (Quantachrome). Cerca de 0,2g de cada sólido foi tratado a 400°C por 50 min em fluxo contínuo de hélio (80 mL/min) antes da adsorção de NH<sub>3</sub> a 50°C. Após a amostra ser purgada, os perfis foram obtidos em uma taxa de aquecimento de 10°/min até a temperatura de 500°C. O equipamento possui com detector TCD com corrente de 150mA e atenuação 32.

### Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de difração dos materiais foram obtidos em um equipamento Rigaku/ Geigerflex, munido de um tubo de cobre, com 2θ entre 1 e 10° e velocidade de varredura de 1°min<sup>-1</sup>.

### **Espectroscopia Mössbauer**

Os espectros foram coletados a 298k e a 110k (criostato de banho com nitrogênio líquido), por um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante, CMTE modelo MA250 e uma fonte de ~50 mCi de  $^{57}\text{Co}$ , em matriz de Ródio. Os deslocamentos isoméricos são medidos em relação ao  $\alpha\text{-Fe}$ , padrão também utilizado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo dos mínimos quadrados utilizando o pacote NORMOS® 90.

### **Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica**

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram feitos a temperatura ambiente com um espectrômetro de banda X-custom-built (9,38 GHz), utilizando uma cavidade cilíndrica comercial (Bruker), no Departamento de Física da UFMG. A calibração do campo magnético foi feita com padrão de DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) com  $g = 2,0037$ .

### **Espectroscopia por Absorção Atômica (EAA)**

As análises por EAA foram realizadas no Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da UFMG, em um espectrômetro *Varian AA240FS*.

### **Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) e de Transmissão (TEM)**

As análises de MEV e TEM foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG. As imagens de MEV foram obtidas em um equipamento da marca Quanta 200 FEG FEI 2006. As imagens de TEM foram obtidas em um equipamento JEM 2000EXII.

### **Espectroscopia na região do UV/Vis**

Os espectros eletrônicos de absorção UV-Vis foram obtidos no Laboratório de Química Ambiental e Novos Materiais do Departamento de Química da UFMG, utilizando um espectrofotômetro *Shimadzu UV 1800*, interfaceado com um microcomputador. A cubeta de quartzo utilizada possui 1 cm de caminho óptico e as análises foram registradas na faixa de comprimento de onda de 400 a 800 nm.

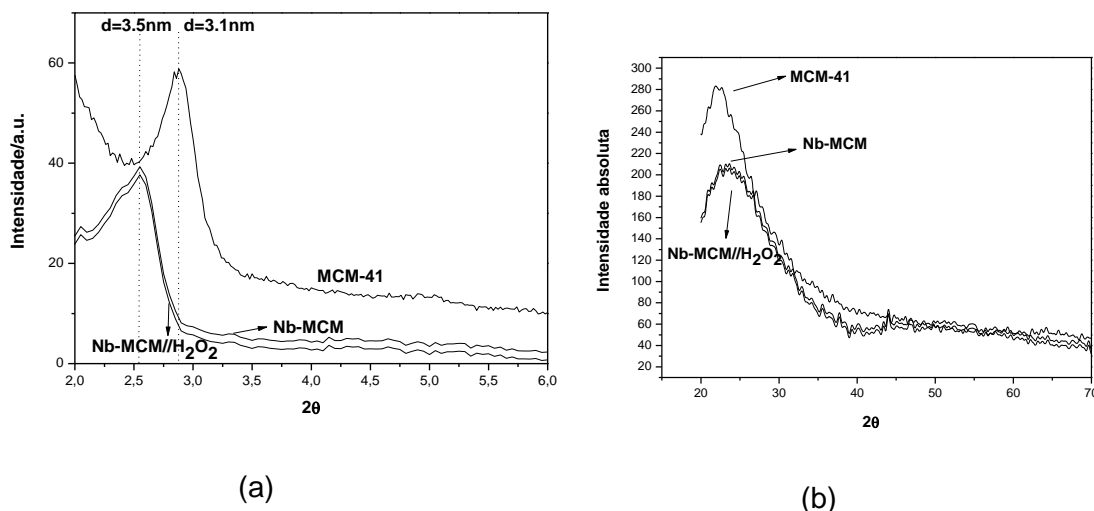
## CAPÍTULO 4

Este capítulo tem como foco mostrar todas as caracterizações realizadas nos materiais que contêm nióbio, bem como os resultados dos testes catalíticos.

### 4 Caracterização dos catalisadores modificados com nióbio

#### 4.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

Através dos difratogramas de raios X (Fig. 6) é possível observar e comparar a regularidade da estrutura dos poros antes e após a incorporação de nióbio na estrutura da MCM-41. Para a MCM-41, o pico de difração característico, relativo ao arranjo hexagonal da estrutura é observado em  $2\theta$  entre 2 e 3, este pico é referente ao plano de Miller 100 e é um indicativo de ordenamento hexagonal e mesoporosidade [3]. É importante ressaltar que o arranjo dos átomos nesses materiais não é cristalino, dessa forma, o único elemento de ordem estrutural é a disposição periódica dos canais paralelos, a que as reflexões observadas no difratograma são atribuídas.



**Figura 6:** (a) Padrões de difração de Raios-X para os materiais MCM-41, Nb-MCM e Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à baixo ângulo; (b) Padrões de difração de Raios-X para os materiais MCM-41, Nb-MCM e Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à ângulos maiores.

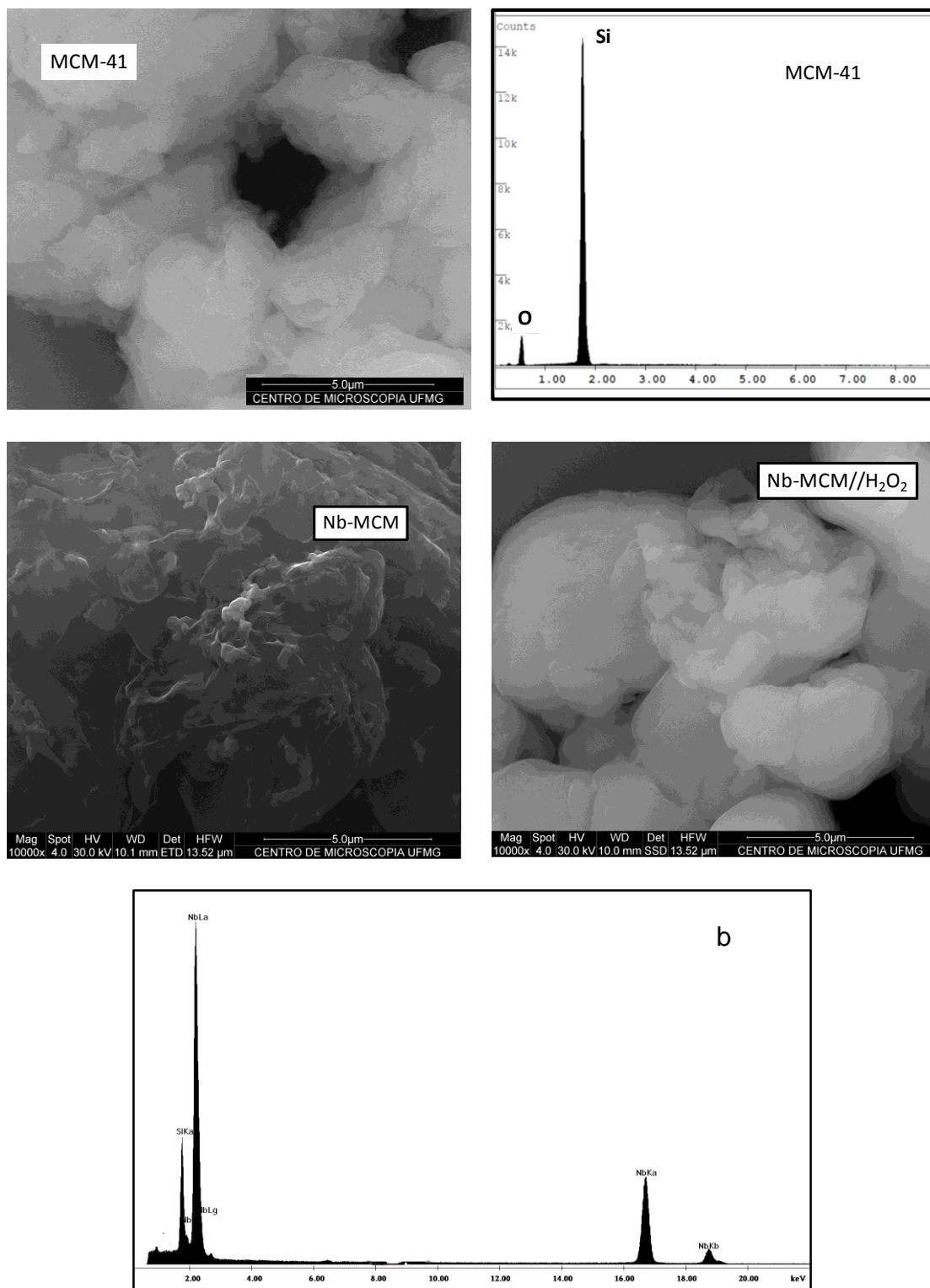
Através dos perfis de difração da Fig.6 (a) nota-se que ocorre uma variação dos ângulos de difração sendo um indicativo de desordem do arranjo estrutural hexagonal da MCM-41. A MCM-41 exibe um pico onde  $d_{100}=3,1$  nm, já o material com a presença de nióbio na estrutura apresenta uma mudança para um valor maior de distância interplanar em  $d_{100}=3,5$  nm, sugerindo que a incorporação do nióbio na estrutura da MCM provoca um desordenamento nos canais periódicos. Porém, após o tratamento com  $H_2O_2$  os perfis de difração permaneceram os mesmos, uma vez que o efeito deste tratamento é apenas a mudança de grupos superficiais.

Os perfis de difração na região de  $2\theta$  entre 20 e 70 (Fig. 6(b)) não apresentam reflexões relativas às fases cristalinas de  $Nb_2O_5$ , sugerindo a substituição isomórfica de  $Si^{4+}$  por  $Nb^{5+}$  ou à formação de  $Nb_2O_5$  com pequeno tamanho de partícula, onde a mesma deve estar altamente dispersa sobre a rede de silicatos.

## 4.2 Microscopias Eletrônicas de Varredura e Transmissão

A análise química do material contendo nióbio foi realizada pela Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS), técnica que permite uma microanálise composicional de uma determinada área.

Observou-se a presença de nióbio no material, elementos como o oxigênio e o silício também estão presentes, como o esperado (Fig. 7(a)). Os materiais Nb-MCM e Nb-MCM// $H_2O_2$  também apresentaram morfologias diferentes entre si, porém sem nenhuma organização específica, assim, pode-se dizer que os materiais preparados possuem morfologia heterogênea (Figura 7a). É importante ressaltar que o tratamento do catalisador Nb-MCM com peróxido de hidrogênio com o intuito de gerar sítios peroxos, altamente oxidantes, não causou a lixiviação do Nióbio, como observado nos sinais EDS da amostra Nb-MCM// $H_2O_2$  (Fig. 7(b)).



**Figura 7:** (a) Micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura. (b) Espectros EDS para MCM-41 e Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

As micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão estão na Figura 8. Em se tratando de silicatos mesoporosos, foi possível observar,

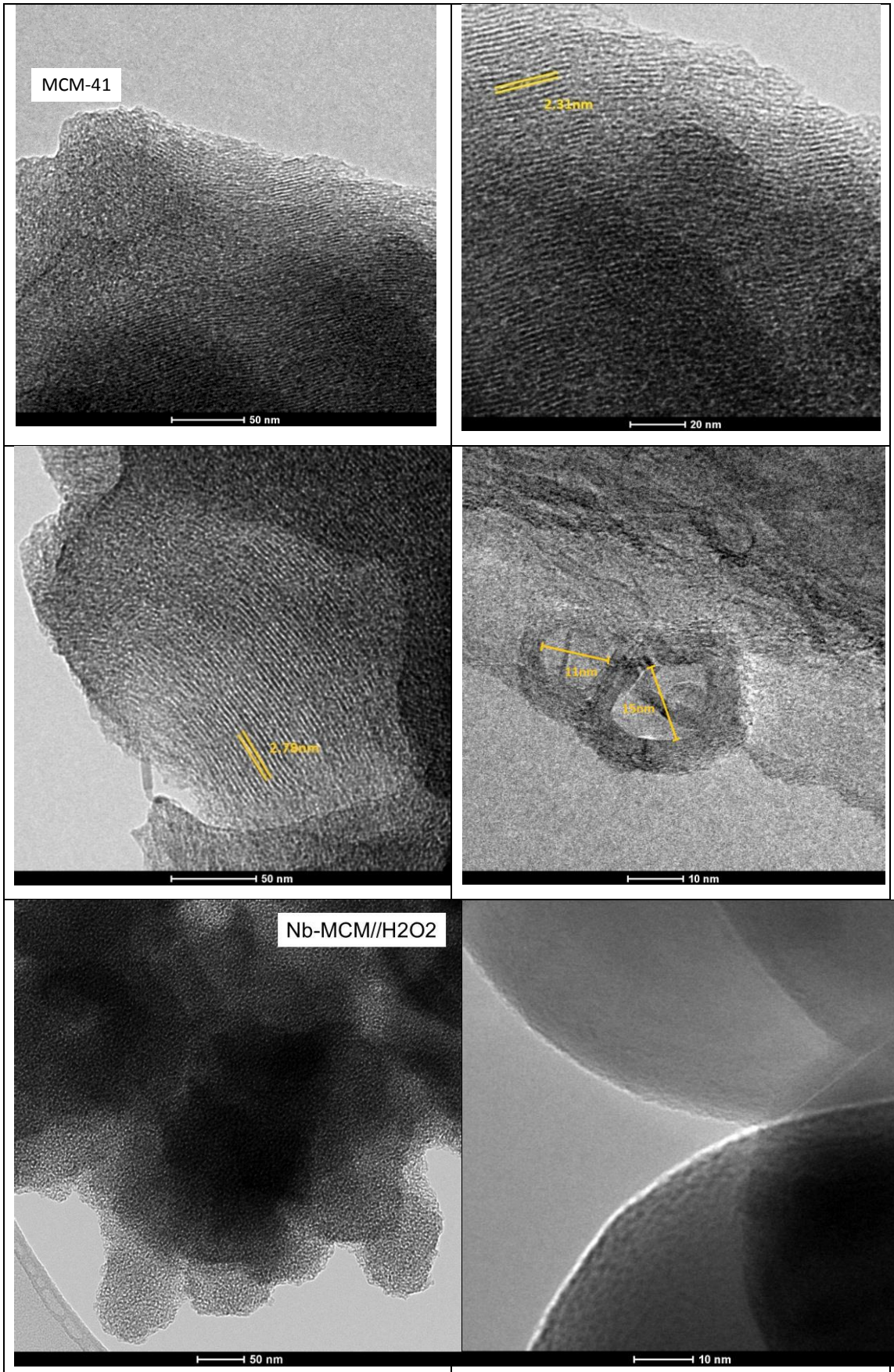


tanto na MCM-41 quanto nos materiais contendo nióbio, estruturas altamente organizadas e porosas.

Na MCM-41 observou-se a presença de cilindros unidirecionais e arranjos hexagonais/cilíndricos característicos de MCM-41 (Figura 8(a)). Os cilindros unidirecionais foram revelados considerando que o feixe de elétrons foi introduzido ortogonalmente ao eixo dos canais, nota-se também que os canais estão dispostos de maneira equidistante. Já os arranjos hexagonais/cilíndricos foram revelados considerando que o feixe eletrônico foi introduzido ao longo dos canais.

Nota-se que a distância interplanar, com base nas imagens de TEM, aumenta, variando de 2,31 para 2,79 nm na MCM-41 e no material que contém nióbio, respectivamente. Esse resultado corrobora os dados obtidos por DRX, onde se observou uma distância interplanar para MCM-41 de  $d=3,1$  nm para o material com nióbio  $d=3,5$  nm, e indica a incorporação de nióbio na estrutura do silicato.

Este aumento de distância interplanar é esperado no caso de  $\text{Si}^{4+}$  (40 pm) é substituído isomorficamente por  $\text{Nb}^{5+}$  (64 pm), uma vez que o nióbio tem um raio iônico maior do que o silício, provocando uma expansão da rede cristalina.



**Figura 8:** (a) Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão para MCM-41, Nb-MCM e Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 4.3 Determinação de grupos peroxos

A determinação da quantidade de grupos peroxos foi realizada através da titulação do excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com vanadato de sódio ( $\text{NaVO}_3$  0,01 mol/L). Os resultados mostram que houve a formação de aproximadamente  $1.80 \times 10^{21}$  sítios peroxo/g de catalisador durante o tratamento de Nb-MCM para obter Nb-MCM// $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Para confirmar estes dados, foi realizada a titulação dos grupos ácidos, antes (Nb-MCM) e depois (Nb-MCM// $\text{H}_2\text{O}_2$ ) da modificação do catalisador. Sabendo que os grupos peroxo podem substituir grupos ácidos na superfície, é possível obter a quantidade de grupos peroxos, considerando a diminuição dos sítios ácidos após o tratamento de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para se obter o Nb-MCM// $\text{H}_2\text{O}_2$ . A titulação de NaOH (0,0097 mol/L) com excesso de HCl (0,0084 mol/L) mostrou que a quantidade de sítios foi de  $6.72 \times 10^{21}$  e  $5.47 \times 10^{21}$  sítios  $\text{H}^+$ /g para Nb-MCM e Nb-MCM// $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente. As quantidades de grupos peroxos podem ser obtidas pela diferença entre estes valores, ou seja,  $1,25 \times 10^{21}$  sítios peroxo/g, o que está de acordo com os dados de titulação com  $\text{NaVO}_3$ .

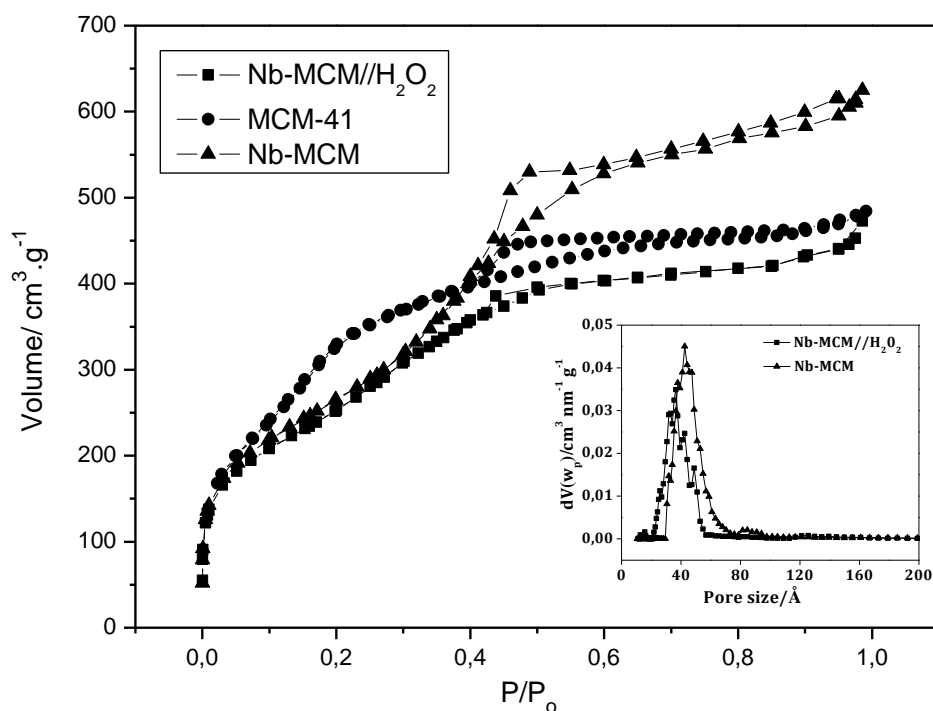
### 4.4 Adsorção e Dessorção de $\text{N}_2$

Informações sobre a área superficial específica de potenciais catalisadores são extremamente importantes para entender sua atividade catalítica, além de permitir compreender a porosidade do material.

A Figura 9(a) mostra as propriedades texturais dos materiais através de isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ . A MCM-41 apresentou uma isoterma característica materiais mesoporosos, mostrando uma área específica de  $1406 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Os materiais com nióbio também apresentaram isotermas do tipo IV, que de acordo com a classificação da IUPAC são característica de materiais mesoporosos.

Nota-se que as áreas específicas BET e volume de poros diminuem com a incorporação do nióbio na estrutura e após o tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Essas variações são provavelmente devido às diferenças entre os raios iônicos de  $\text{Nb}^{5+}$  (64 pm) e  $\text{Si}^{4+}$  (40 pm). As áreas específicas Nb-MCM e Nb-MCM// $\text{H}_2\text{O}_2$  são 960

e  $910 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Um ponto interessante de ressaltar é que mesmo ocorrendo perda de área superficial após a incorporação de nióbio, a integridade da estrutura hexagonal foi mantida, bem como a mesoporosidade.

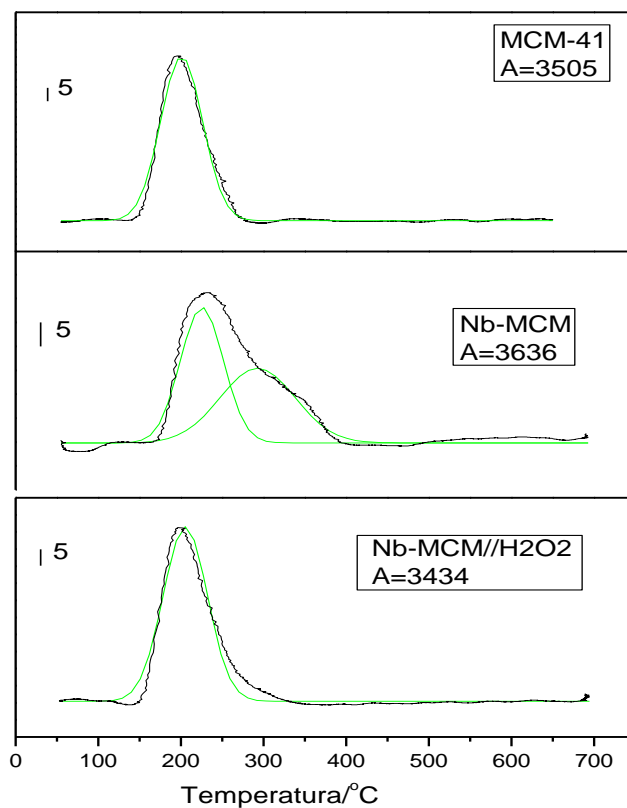


**Figura 9:** (a) Isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>; (b) distribuição do tamanho de poros para os materiais modificados com nióbio.

#### 4.5 Dessorção a Temperatura Programada (TPD-NH<sub>3</sub>)

O emprego da técnica TPD-NH<sub>3</sub> permite a medida da densidade de sítios ácidos presentes em superfícies sólidas, utilizando a molécula sonda NH<sub>3</sub>. Nessa técnica, a molécula sonda é adsorvida sobre a amostra e então promove-se a sua dessorção, aumentando-se a temperatura de forma controlada. A determinação da quantidade de gás desorvido e a temperatura, ao longo do processo de dessorção, são indicativos da quantidade e da força dos sítios ácidos presentes. Os perfis TPD-NH<sub>3</sub> obtidos para os materiais modificados com nióbio encontram-se na Figura 10.

Ziolek e colaboradores mostraram que Nb-MCM apresentam poucos sítios ácidos em relação à Al-MCM [69], o mesmo foi observado frente à MCM-41, nesse trabalho. O interesse em usar esta técnica, consiste em tentar observar os comportamentos do material antes e após o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 10:** Perfis TPD-NH<sub>3</sub> para os materiais contendo nióbio.

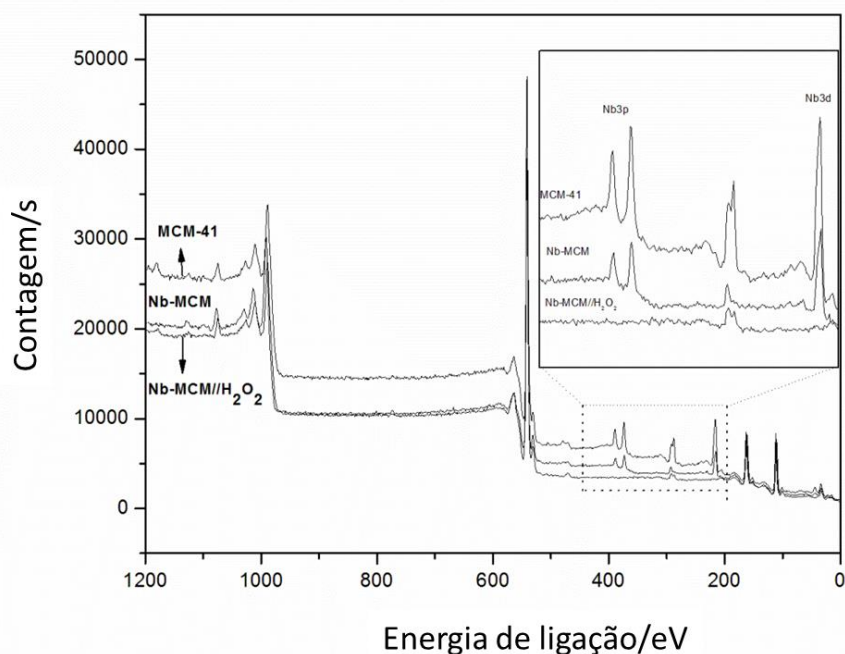
A partir dos perfis de dessorção, nota-se que, para a MCM-41 e Nb-MCM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as moléculas de amônia começam a dessorver à uma temperatura próxima de 150°C, com pico máximo de dessorção em 200°C, já o material Nb-MCM apresenta o início da dessorção à uma temperatura um pouco mais elevada, com dois picos de dessorção, um em torno de 250°C e outro em torno de 340°C, isto indica que os sítios ácidos presentes em Nb-MCM são sítios mais fortes do que nos demais materiais. Um interessante ponto a ser destacado é que o material com nióbio, além de apresentar uma maior acidez e uma acidez mais forte, após o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresenta um perfil muito semelhante à MCM-41, indicando que a maioria dos grupos ácidos, ora presentes em Nb-MCM, foram substituídos por espécies oxidantes (grupos peroxos).

De um modo qualitativo, nota-se que a inserção de átomos metálicos na rede MCM-41, promove o aparecimento de sítios ácidos, como já observado por Tanabe e colaboradores [70]. Assim, a análise TPD-NH<sub>3</sub> mostrou que ocorreu a geração de sítios ácidos no catalisador modificado com íons metálicos, bem como mostrou a perda de acidez após a geração dos grupos oxidantes.

#### 4.6 Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X (XPS)

Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) (Fig. 11), permitindo, através dos valores de energia de ligação atribuir quais elementos estão na superfície, bem como a relação entre eles.

O espectro total dos catalisadores exibem sinais atribuídos a Si e O1s presentes na superfície dos silicatos. O sinal relacionado com Nb aparece no catalisador modificado. O aumento no espectro na região de 400-200 eV detalha os sinais Nb3p e Nb3d, que não importantes diferencias antes (Nb-MCM) e após o tratamento com peróxido de hidrogênio (Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



**Figura 11:** Espectros de XPS para as amostras MCM-41, Nb-MCM e Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

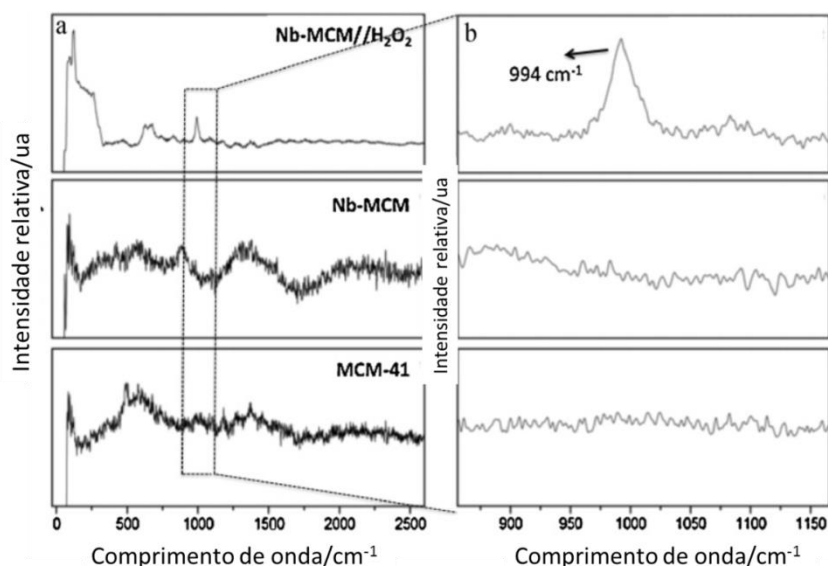
## 4.7 Espectroscopia Raman

Com o intuito de observar a formação de grupos peroxo os materiais foram submetidos à espectroscopia Raman. Os espectros Raman para todos os materiais estão na Fig. 12(a).

Para o material Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é possível observar bandas em 994, 670 e 549 cm<sup>-1</sup>, que podem ser atribuídas ao modo de estiramento do metal com grupos peroxo ligantes (Fig. 12(b)). Para o material Nb-MCM e MCM-41 essas bandas espectrais não são observadas.

A banda em 990 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento [ $\nu(\text{O-O})$ ] do grupo peroxo. Cálculos teóricos indicam diferentes estequiometrias presentes em complexos com peroxos em diferentes  $\nu(\text{O-O})$ . Em espécies tetra e triperoxos, três modos de  $\nu(\text{O-O})$  são esperados, embora para complexos mono e diperoxos são preferidos dois e um modo, respectivamente.

A Fig. 12(b) destaca uma banda em torno de 994 cm<sup>-1</sup> para o material Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em Nb-MCM e MCM-41 não são observadas essa banda, esse valor de comprimento de onda sugere a presença de espécies diperoxo. Dessa forma, através da espectroscopia Raman, foi possível mostrar um forte indicativo da formação do grupo peroxo após o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

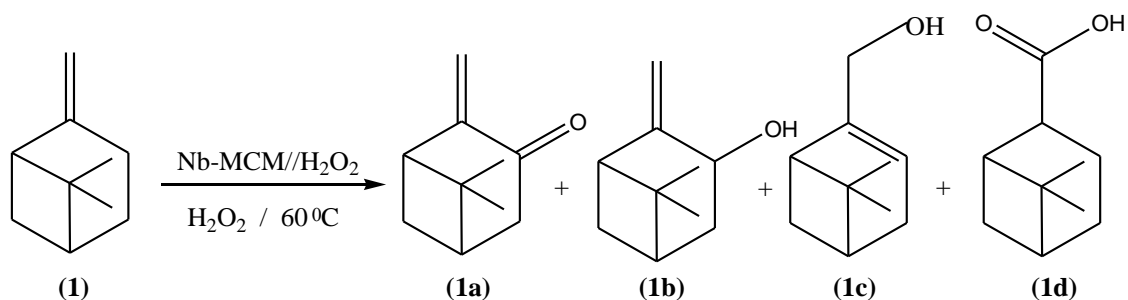


**Figura 12:** (a) Espectros Raman dos catalisadores MCM-41, Nb-MCM e Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (b) e a ampliação na região de 994 cm<sup>-1</sup>

## 4.8 Oxidação do $\beta$ -pineno: Catalisadores modificados com Nióbio

Na tentativa de aplicar os catalisadores obtidos nesse trabalho em reações de interesse industrial e, tendo em vista os grupos peroxos gerados na superfície do catalisador modificado com Nb, esses materiais foram testados na oxidação de  $\beta$ -Pineno. Nesta seção serão mostrados os resultados em que foram utilizados os catalisadores Nb-MCM e Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na oxidação de  $\beta$ -Pineno (Fig. 13).

A oxidação alílica parece ser a principal via para a oxidação do  $\beta$ -pineno. Os principais produtos de oxidação identificados são pinocarvona (1a), pinocarveol (1b), mirtenol (1c) e ácido mirtenóico (1d) (Fig.13) [71]. Dessa forma, estes serão os produtos a serem quantificados.



**Figura 13:** Produtos de oxidação do  $\beta$ -pineno obtidos pela reação catalisada por Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Nb-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (óxido de nióbio tratado com peróxido de hidrogênio).

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos a partir da oxidação do  $\beta$ -pineno, catalisada por óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), antes e depois do tratamento com peróxido de hidrogênio. Este teste foi realizado a fim de comparar com os silicatos com Nióbio altamente dispersos na rede, com o óxido em estado *bulk*.

Na ausência de qualquer catalisador, foi observada uma baixa conversão em epóxido de  $\beta$ -pineno (Tabela 2). Na presença do óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sem tratamento, a alta acidez de Brønsted provoca um rearranjo do esqueleto, permitindo que ocorra a isomerização.



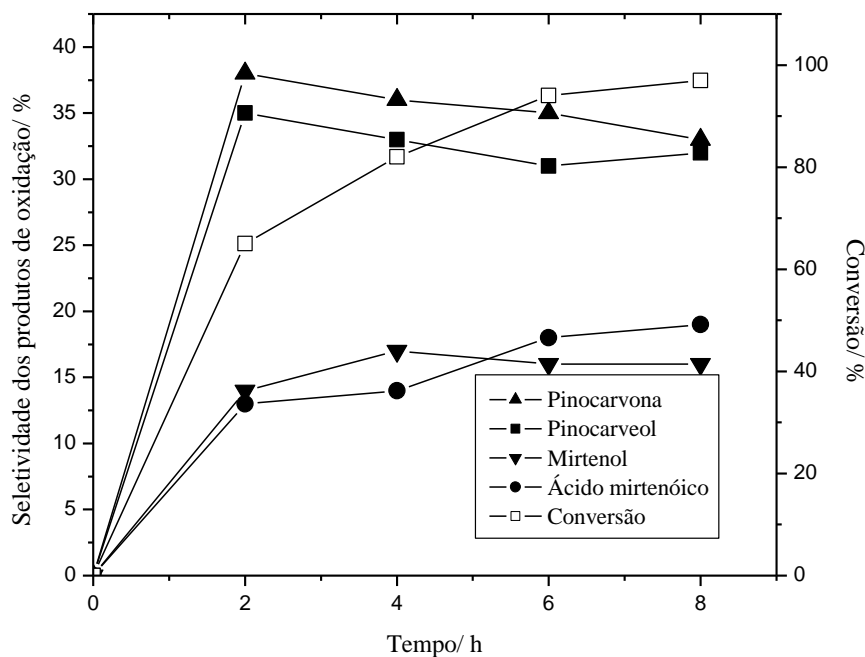
**Tabela 2:** Efeito do catalisador de nióbio na conversão e seletividade da oxidação de  $\beta$ -pineno com  $H_2O_2$  em solução de  $CH_3CN$  <sup>a</sup>

Exp	Catalisador (25 mg)	Conversão <sup>c</sup> (%)	Distribuição dos produtos <sup>c</sup> (%)			*Seletividade de oxidação <sup>c</sup> (%)			
			Outros produtos <sup>d</sup>	Isômeros <sup>e</sup>	Produtos de oxidação	1a	1b	1c	1d
1 <sup>b</sup>	-	<5	0	5	95	-	-	-	-
2	Nb	90	20	51	29	31	30	17	22
3	Nb- $H_2O_2$	97	24	5	71	32	32	15	21
4 <sup>f</sup>	Nb- $H_2O_2$	<5	15	5	80	22	25	20	33

<sup>a</sup>Condições da reação:  $\beta$ -pineno (2.5 mmols),  $H_2O_2$  (15.9 mmols); 60°C, 8 horas de reação. <sup>b</sup>Epóxido de  $\beta$ -pineno como produto principal de oxidação. <sup>c</sup>Determinado por GC. <sup>d</sup>Mistura complexa de produtos minoritários. <sup>e</sup>Principais isômeros formados foram limoneno,  $\gamma$ -terpineno e  $\gamma$ -terpinoleno. <sup>f</sup>Reação realizada na ausência de solução de  $H_2O_2$ . \*Seletividade relativa/normalizada aos produtos de oxidação.

Os isômeros formados foram limoneno,  $\gamma$ -terpineno e  $\gamma$ -terpinoleno. No entanto, ocorre uma baixa conversão em produtos de oxidação, cerca de 29% (Tabela 2). Após a formação do grupo peroxo no catalisador de nióbio, nota-se melhora na oxidação e uma maior seletividade. Essa melhoria resultou numa drástica redução de reações indesejáveis, incluindo isomerização e rearranjos da estrutura, devido ao aumento da seletividade (cerca de 71%). Já as reações realizadas na ausência de  $H_2O_2$  exibiram uma conversão muito pobre em produtos de oxidação (Tabela 1).

A alteração na seletividade da reação ao longo do tempo, para as reações de  $\beta$ -pineno, catalisada por Nb-MCM// $H_2O_2$  é exibida na Figura 14.



**Figura 14:** Seletividade de vários produtos de oxidação para as reações de  $\beta$ -pineno com  $H_2O_2$  em solução de  $CH_3CN$  catalisada por Nb-MCM// $H_2O_2$ .

Os produtos alílicos de oxidação nas posições endocíclicas, pinocarvona e pinocarveol, foram preferencialmente formados no início da reação. Esse resultado sugere que a formação do radical hidroperoxo é provavelmente o intermediário favorecido nestas reações na posição alílica. Nota-se que conversões elevadas foram alcançadas após 8hs de reação (Figura 15). A quantidade de conversão na reação aumentou constantemente e, atingiu os valores máximos de cerca de 90% após um tempo de reação de 6 horas e manteve-se no mesmo nível.

As seletividades exibiram um padrão semelhante. Embora uma boa conversão tenha sido conseguida na presença de apenas MCM-41 (cerca de 70%), apenas uma conversão baixa para produtos de oxidação foi observada (Tabela 3).

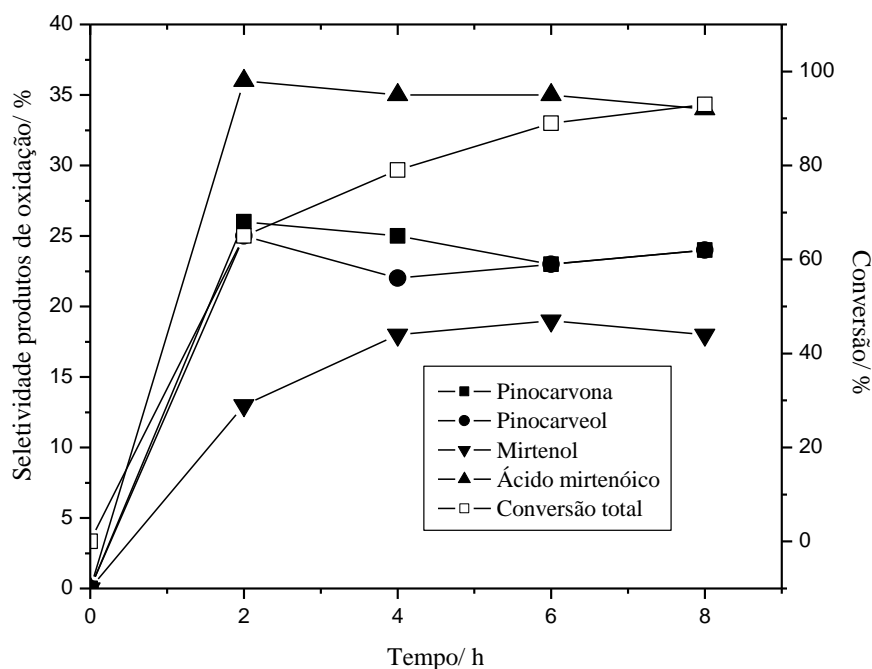
**Tabela 3:** Efeito do catalisador Nb-MCM na conversão e seletividade da oxidação de  $\beta$ -pineno com  $H_2O_2$  em solução de  $CH_3CN$  <sup>a</sup>.

Testes	Catalisador (25 mg)	Conversão <sup>b</sup> (%)	Distribuição dos produtos (%)			Seletividade de oxidação (%) <sup>c</sup>			
			Outros prod. <sup>c</sup>	Isômeros <sup>d</sup>	Produtos de oxidação	1a	1b	1c	1d
1	MCM	70	37	39	24	27	24	18	31
2	Nb-MCM	96	28	28	44	21	27	20	32
3	Nb-MCM// $H_2O_2$	93	26	12	62	24	24	18	34
4 <sup>f</sup>	Nb-MCM// $H_2O_2$	<5	29	10	61	21	25	15	39

<sup>a</sup> Condições da reação:  $\beta$ -pineno (3,75 mmols),  $H_2O_2$  (15,9 mmols); 60°C, 8 horas de reação. <sup>b</sup> Epóxido de  $\beta$ -pineno como produto principal de oxidação. <sup>c</sup> Determinado por GC. <sup>d</sup> Mistura complexa de produtos minoritários. <sup>e</sup> Principais isômeros formados foram limoneno,  $\gamma$ -terpineno e  $\gamma$ -terpinoleno. <sup>f</sup> Reação realizada na ausência de solução de  $H_2O_2$ .

Para essas reações, verificamos que o  $\beta$ -Pineno pode ser eficientemente oxidado pelo  $H_2O_2$  usando ambos os catalisadores de nióbio, Nb-MCM ou Nb-MCM// $H_2O_2$ . Altas conversões foram alcançadas e uma melhoria significativa na seletividade para os produtos de oxidação também foi observada.

A incorporação do nióbio na rede da MCM-41 resultou num aumento significativo na conversão em produtos de oxidação. A seletividade da reação foi ligeiramente alterada, e um aumento na formação de ácido mirtenóico foi observada (Figura 15 e Tabela 3). Além disso, reações competitivas de isomerização indesejáveis foram drasticamente reduzidas (Tabela 5). O peróxido de hidrogênio adicionado como agente oxidante é ativado pelo Nb, formando espécies oxidantes (grupos peroxos) que podem ser os responsáveis pelo fenômeno observado. De fato, trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa relatam elevada capacidade oxidativas desses grupos quando ancorados em óxidos [72].



**Figura 15:** Seletividade dos produtos de oxidação nas reações catalisadas por Nb-MCM/Nb-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de  $\beta$ -pineno com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em solução de CH<sub>3</sub>CN<sup>a</sup>.

É importante notar que, embora o catalisador de nióbio tenha sido previamente tratado com peróxido de hidrogênio, um mínimo de conversão de produtos de oxidação foi obtido quando as reações foram realizadas sem a adição deste oxidante (Tabela 3).

Com base no número de sítios peroxo e considerando a conversão de  $\beta$ -pineno para produtos de oxidação pôde-se obter os valores de frequência de turnover (definida como  $TOF = (\text{mols de } \beta\text{-pineno convertido para produtos de oxidação}) / [(\text{mols de sítios peroxo}) \times \text{tempo de reação}]$ ) de  $0,90 \times 10^{-3}$ ,  $1,66 \times 10^{-3}$  e  $2,33 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  foram obtidos para a reação com os catalisadores MCM-41, Nb-MCM, Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente.

A Figura 15 mostra a seletividade da reação de oxidação do  $\beta$ -pineno quando o Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi utilizado como catalisador. Diferente do que foi observado anteriormente, o ácido mirtenólico é o principal produto formado nessas reações. Resultados semelhantes aos descritos para as reações catalisadas com Nb//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, uma conversão de alta foi alcançada após seis horas

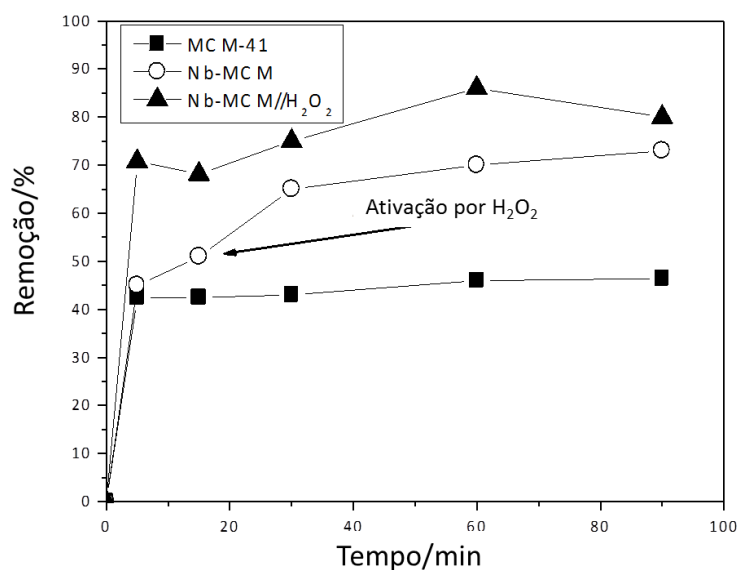
na presença do Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esses resultados são, provavelmente, devido à presença dos grupos oxidantes gerados por pré-tratamento com peróxido de hidrogênio no Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Ambos os catalisadores contendo Nb, isto é Nb//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foram recuperados no final do processo de reação e, repetidamente utilizados para catalisar a oxidação de β-pineno. A atividade catalítica de Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permaneceu praticamente inalterada mesmo depois de quatro ciclos. Embora os rendimentos de reuso tenham sido elevados, o aspecto inovador desse trabalho é que espécies peroxo, altamente reativas, podem ser formadas em superfícies sólidas para uso em catálise heterogênea em reações de interesse da química fina.

Podemos concluir, nessa parte do trabalho, que o β-pineno foi eficientemente convertido em produtos de oxidação alílica na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Portanto, consideramos que a utilização de silicatos mesoporos modificados com Nb, em combinação com peróxido de hidrogênio, representam uma melhoria alternativa interessante em comparação com os catalisadores tradicionais, como Pd e Au, comumente empregados nesse tipo de reação.

#### **4.9 Degradação da Molécula Rodamina-B**

A incorporação do nióbio na estrutura MCM e um tratamento prévio do material com o peróxido de hidrogênio resultou em um aumento significativo na descoloração de uma solução contendo o corante orgânico rodamina B, uma molécula modelo utilizada para simular corantes têxteis.

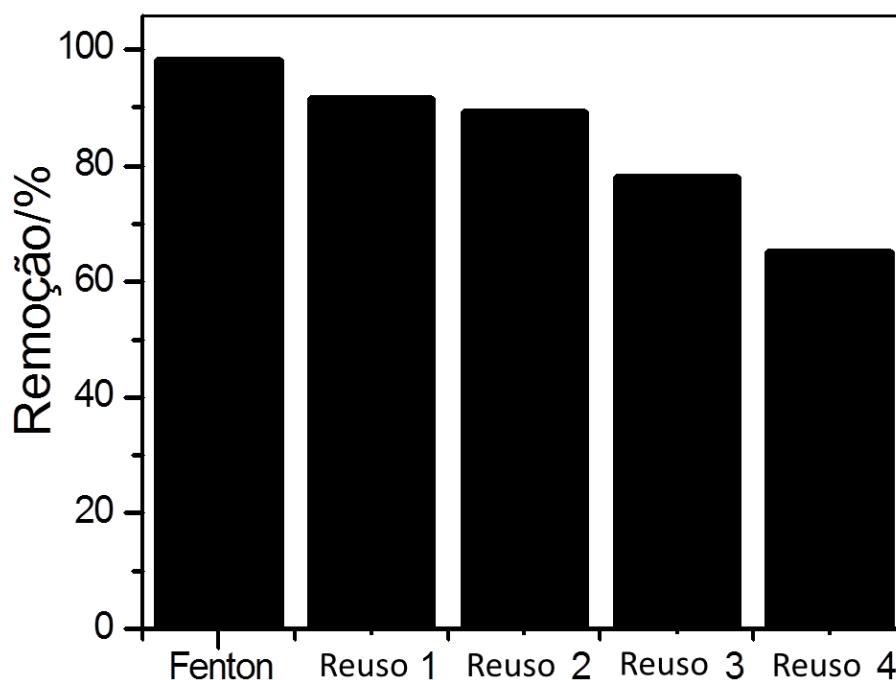


**Figura 16:** Cinética da descoloração rodamina-B com peróxido de hidrogênio monitorizada por espectroscopia UV-Vis.

A Figura 16 mostrou uma capacidade de remoção de cerca de 70% ao utilizar Nb-MCM e Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, após 10 minutos de reação, enquanto a MCM-41 apresentou apenas 45% de remoção. O tratamento prévio com o peróxido de hidrogênio deve gerar grupos peroxos sobre a superfície do catalisador, o que faz com que o catalisador seja mais ativo.

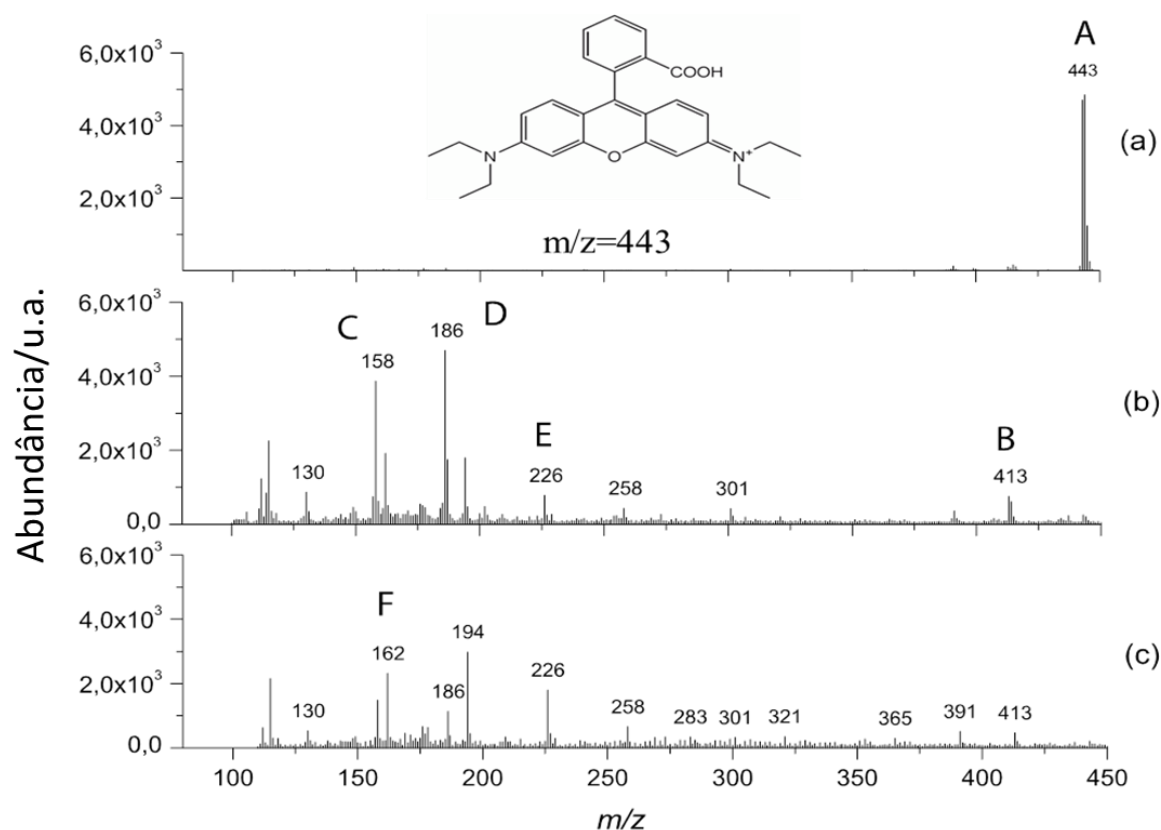
É interessante observar que o catalisador contendo nióbio, sem o tratamento prévio com peróxido de hidrogênio (Nb-MCM), mostrou um aumento na remoção de rodamina-B após 30 minutos, o que indica que, após esse tempo, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado à reação reagiu com a superfície formando o grupo peroxo in situ. Esse resultado mostra claramente que o tratamento prévio do catalisador com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, deve aumentar a atividade catalítica da sílica modificada com nióbio, para a oxidação de compostos orgânicos. Resultado semelhante foi encontrado, por nosso grupo, na reação de oxidação seletiva do β-pineno (resultados supracitados).

O catalisador Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi recuperado no final do processo de reação e utilizado repetidamente para catalisar a reação de oxidação de rodamina-B, a fim de testar o reuso do mesmo. Notavelmente, atividade catalítica Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permaneceu praticamente inalterada, mesmo depois de quatro ciclos de recuperação/reutilização (Figura 17).



**Figura 17:** Porcentagem de conversão obtida após sucessivas reutilizações.

Os estudos da remoção do corante, apresentada na Figura 16, não mostram qualquer evidência na formação de possíveis produtos, após a reação com os catalisadores. A monitorização dos possíveis intermediários da reação foi realizada por ESI-MS. A Figura 18 mostra o espectro de massa de uma solução contendo rodamina B ( $20 \text{ mgL}^{-1}$ ). O intenso sinal de  $m/z=443$  pode ser observado em relação à estrutura do corante catiônico orgânico, tal como mostrado na figura 18b e 19a.

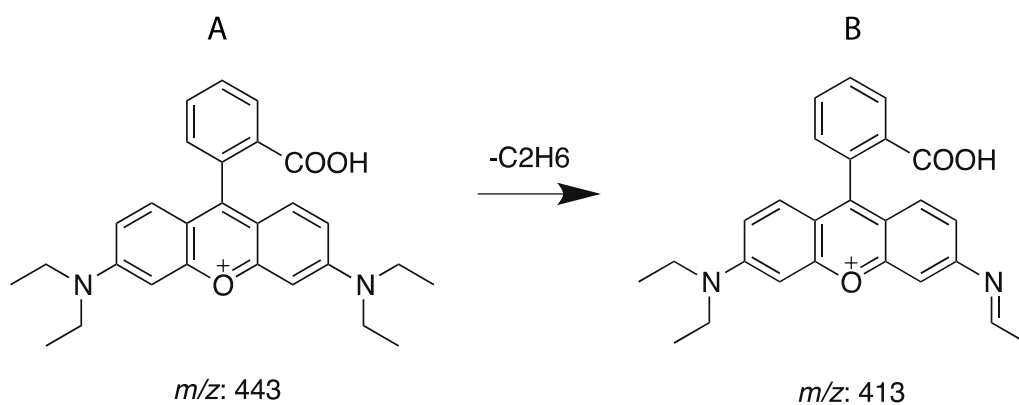


**Figura 18** (a) Espectro de massa de uma solução contendo rodamina B (20 mg L<sup>-1</sup>) e a estrutura do corante catiônico orgânico (rodamina-B); ESI-MS de rodamina com os catalisadores, (b) com Nb-MCM por 30 min e (c) Nb-MCM// H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por 30 min.

Os resultados de ESI-MS dos produtos da reação de rodamina B na presença dos catalisadores são mostrados nas Figuras 10(b) para Nb -MCM e 10(c) para Nb-MCM//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. É possível observar o desaparecimento do sinal 443, referente à Rodamina-B na solução padrão, e o aparecimento de numerosos sinais possivelmente associados aos produtos de degradação.

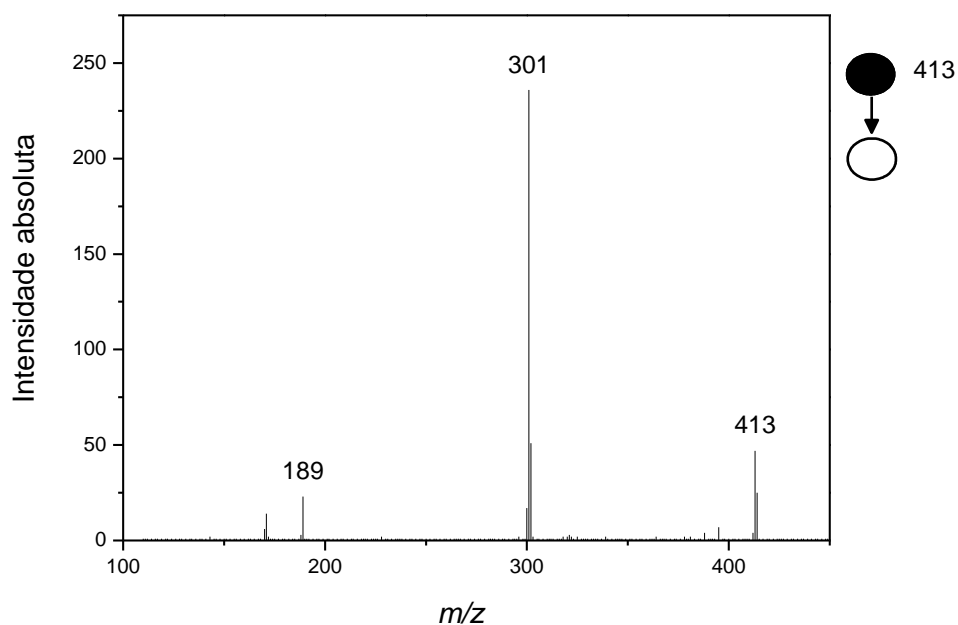
O sinal com m/z=413 que aparece nos dois espectros, 18(b) e 18(c), e pode ser associado com o perda de um fragmento C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, como foi mostrado por Lech e co-autores (Figura 19B ) [80].



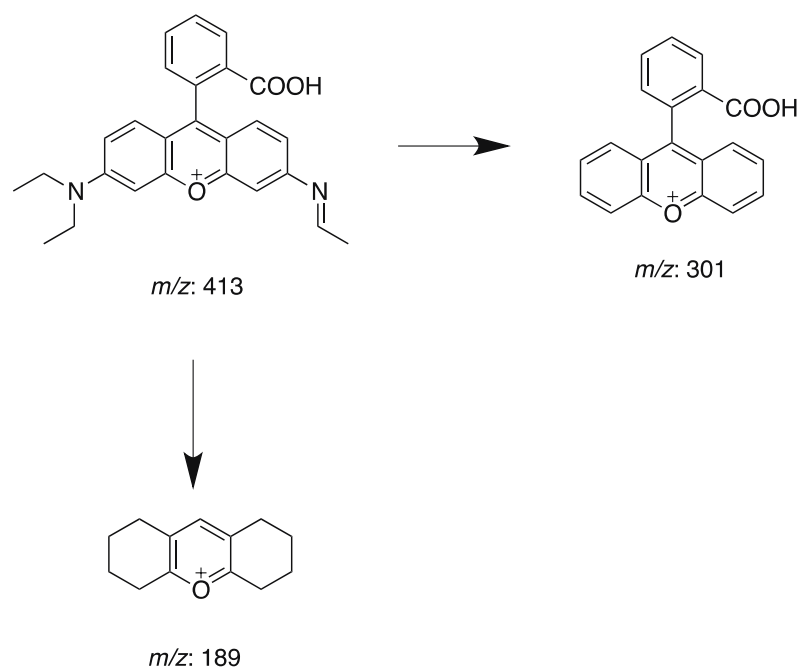


**Figura 19:** Proposta de perda do grupo  $C_2H_6$  do Íon  $m/z=443$  da Rodamina-B.

A espécie com  $m/z = 413$  foi isolado e fragmentado (análise ms/ms), resultando em dois sinais,  $m/z$  301 e 189. A estrutura dos fragmentos originados a partir da quebra do íon de  $m/z$  413, utilizando a energia de 20 eV é mostrada na Figura 20.

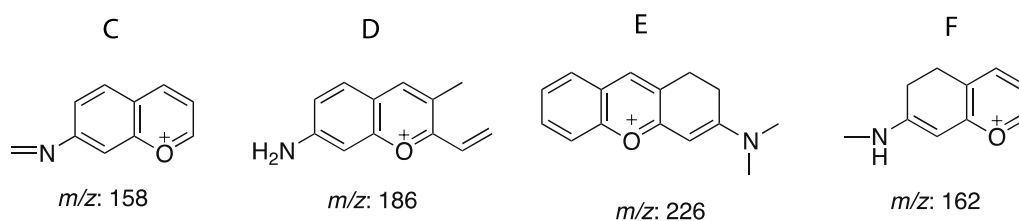


**Figura 20:** Padrão de Rodamina B e estrutura dos íons.



**Figura 21:** Proposta de estruturas da fragmentação da Rodamina-B.

Estes fragmentos são consistentes com a proposta de estrutura para o íon 413. Outras propostas dos fragmentos, para os íons de  $m/z=158$ , 186, 226 e 162 são mostrados nas Figuras 21 e 22.



**Figura 22:** Proposta de estruturas de degradação da molécula de Rodamina-B.

Pode-se concluir dos resultados obtidos por ESI-MS e dos estudos das fragmentações que o catalisador foi capaz de descolorir completamente a solução contendo o corante rodamina B, porém sem degradar completamente a molécula, como ficou evidenciado pelo aparecimento dos intermediários da reação. No entanto, desde que alguns corantes orgânicos não apresentam grau elevado de toxicidade, a descoloração de um efluente e diminuição de carga

orgânica pode ser suficiente para que o mesmo possa ser eliminado em corpos d'água.

A incorporação de nióbio na estrutura da MCM-41 promoveu uma forte modificação de suas propriedades morfológicas e texturais. Através de técnicas de caracterização, foi demonstrado que o nióbio está altamente disperso na estrutura de sílica. O material previamente tratado com peróxido de hidrogênio mostrou um melhor desempenho em relação ao material sem tratamento, ressaltando a importância dos grupos peroxo como potenciais doadores de oxigênio para substratos orgânicos.

Os dados obtidos pelo ESI-MS mostraram vários fragmentos intermediários depois reação, confirmando assim a elevada atividade catalítica destes materiais para degradar rodamina-B.

Os materiais mostram ser catalisadores heterogêneos eficazes para utilização no tratamento de têxteis efluentes, por exemplo.

## CAPÍTULO 5

Neste capítulo serão apresentados as caracterizações dos materiais contendo ferro e todos os testes catalíticos.

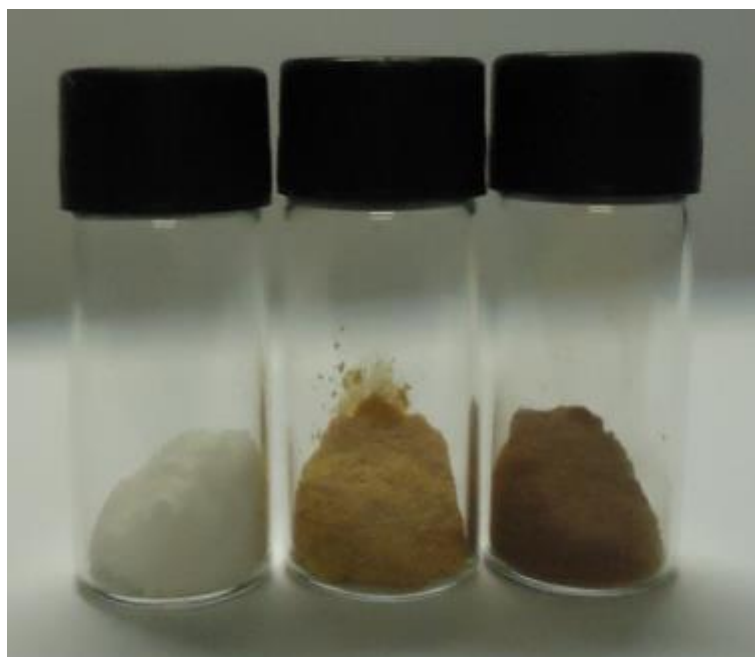
### 5.1 Caracterização dos Materiais

#### 5.1.1 Caracterização dos catalisadores modificados com Ferro

##### 5.1.1.1 Análise Química Elementar

A primeira evidência da incorporação de ferro na estrutura da MCM-41 foi observada visualmente, onde notou-se uma mudança na coloração do sólido, como mostra a Figura 23. Desejava-se obter materiais com baixo teor metálico para que a estrutura cristalina do silicato mesoporoso não fosse bruscamente alteradas. Além disso, foi nossa intenção iniciar a incorporação não apenas de íons  $\text{Fe}^{3+}$ , mas também  $\text{Fe}^{2+}$  à estrutura mesoporosa da MCM. A incorporação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  pode causar diferentes efeitos estruturais quando comparado aos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , largamente relatado na literatura. Desse modo, esperávamos efeitos catalíticos/estruturais distintos iniciando a incorporação com os distintos íons.

É importante ressaltar que os materiais foram calcinados e o material modificado apresenta apenas  $\text{Fe}^{3+}$ , pela oxidação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ , ainda assim denominaremos o catalisador como  $\text{Fe}^{2+}$ -MCM apenas para designar o catalisador que foi inicialmente modificado com íons ferrosos.



**Figura 23:** Fotografia dos materiais: frasco à esquerda é referente à MCM-41; frasco central é referente à  $\text{Fe}^{2+}$ -MCM e frasco à direita é referente à  $\text{Fe}^{3+}$ -MCM.

Para determinação do teor de Ferro presente nas amostras  $\text{Fe}^{3+}$ -MCM e  $\text{Fe}^{2+}$ -MCM realizou-se a análise química elementar por meio da espectrofotometria de absorção atômica. Para a amostra  $\text{Fe}^{2+}$ -MCM o teor de ferro foi de 3,5% e para a amostra  $\text{Fe}^{3+}$ -MCM de 4,1%.

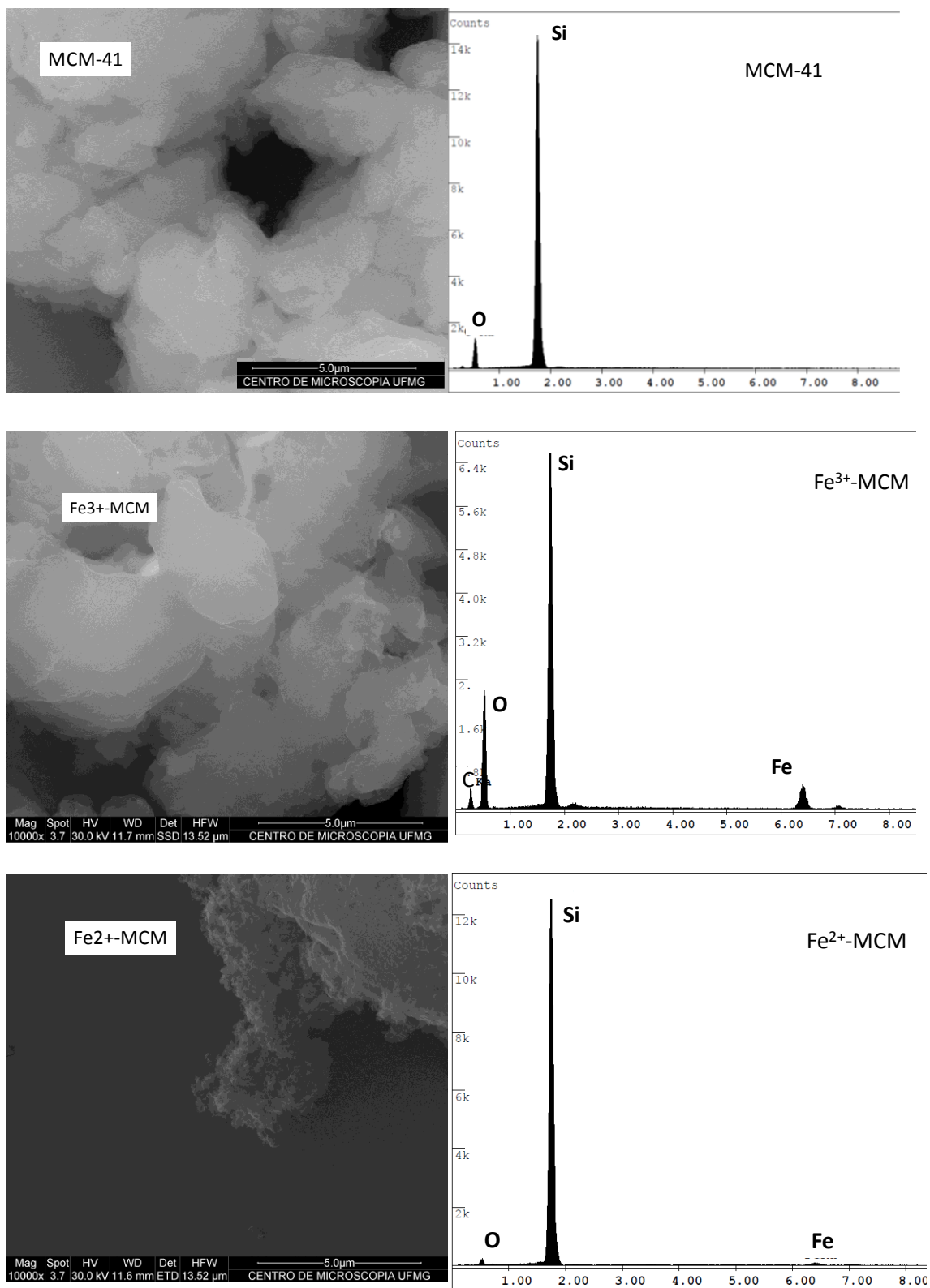
A análise química elementar dos materiais também foi realizada pela Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDS), técnica que permite uma microanálise composicional de uma determinada área. De um modo qualitativo observou-se a presença de oxigênio e silício para todos os materiais, confirmando ainda a presença de ferro nas amostras  $\text{Fe}^{2+}$ -MCM e  $\text{Fe}^{3+}$ -MCM (Figura 24 b).

### **5.1.1.2 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma importante técnica para o estudo da morfologia, além de fornecer informações da distribuição do tamanho de partícula para sólidos. Dessa forma, a morfologia dos materiais, antes e após

a incorporação dos elementos dopantes foi analisada por meio de um microscópio eletrônico de varredura e as micrografias para os materiais contendo ferro são apresentadas na Figura 24 a.

De uma maneira geral, os materiais são formados por aglomerados de placas irregulares com tamanhos e formas não específicos. Comparando a MCM-41 com os materiais contendo ferro, notou-se uma morfologia relativamente diferente. No material  $\text{Fe}^{3+}$ -MCM observou-se apenas a presença de placas sobrepostas e de tamanhos irregulares, bastante similar ao material sem modificação. Uma pequena diferença na morfologia foi observada no material  $\text{Fe}^{2+}$ -MCM com maior irregularidade das partículas.



(a)

(b)

**Figura 24:** (a) Micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura para todos os materiais. (b) Espectros EDS para a série de catalisadores modificados com ferro.

### **5.1.1.3 Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)**

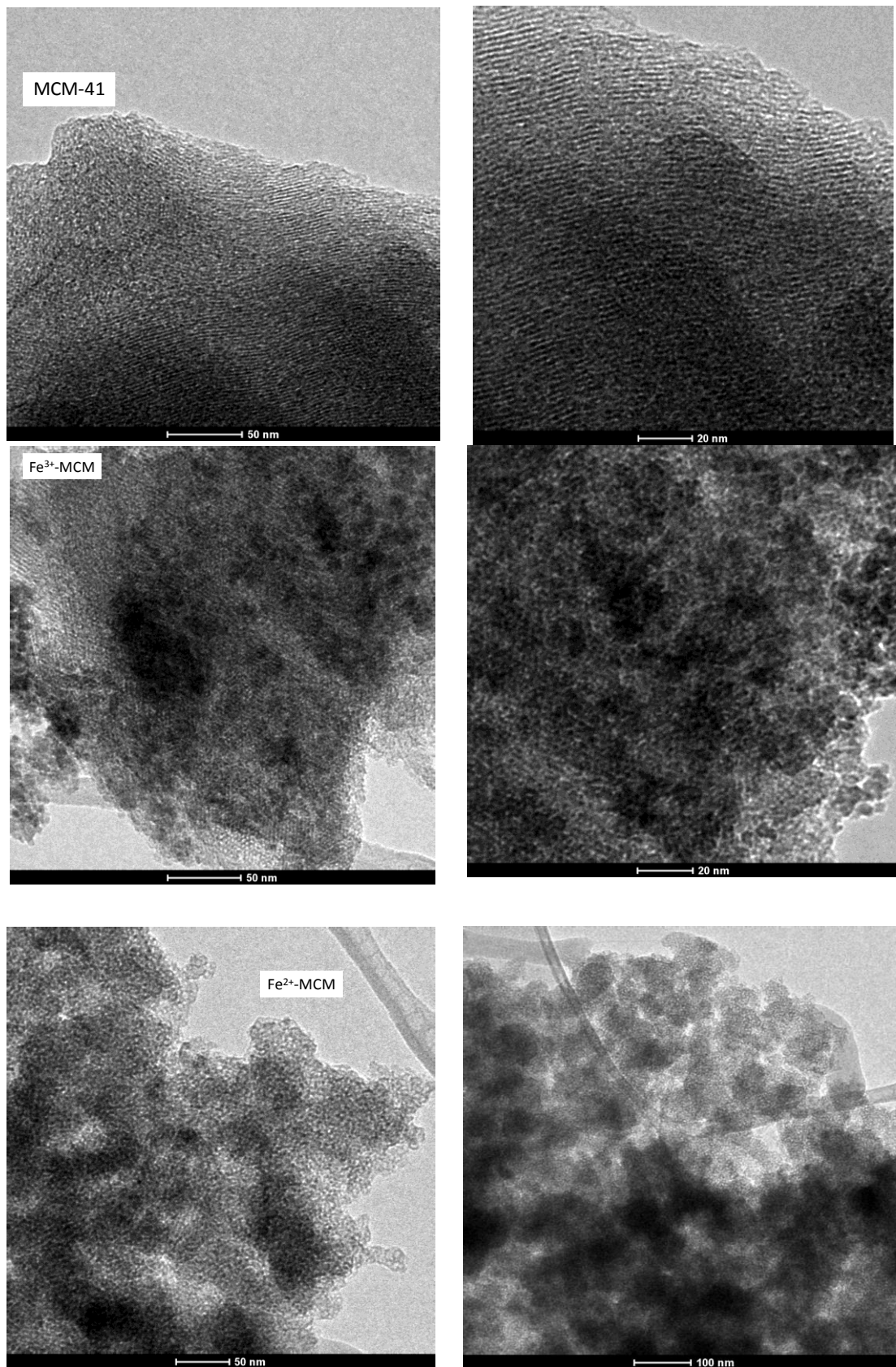
A microscopia eletrônica de transmissão, graças ao seu alto poder de resolução, permite analisar os defeitos bem como a organização estrutural de sólidos. Em se tratando de silicatos mesoporosos foi possível observar, tanto na MCM-41 quanto nos materiais contendo ferro, estruturas altamente organizadas e porosas.

Na MCM-41 observou-se a presença de cilindros unidirecionais e arranjos hexagonais/cilíndricos característicos de MCM-41 (Figura 25a). Os cilindros unidirecionais foram revelados considerando que o feixe de elétrons foi introduzido ortogonalmente ao eixo dos canais, notou-se também que os canais estão dispostos de maneira equidistante. Já os arranjos hexagonais/cilíndricos foram revelados considerando que o feixe eletrônico foi introduzido ao longo dos canais.

As estruturas organizadas e periódicas mantiveram-se mesmo após a incorporação dos átomos de ferro na rede mesoporosa. No entanto para a amostra Fe<sup>2+</sup>-MCM, a ordenação dos canais periódicos não se manteve, indicando que a disposição dos canais foram fortemente afetadas pela introdução de Fe<sup>2+</sup> na estrutura do silicato. Em ambas as imagens notam-se regiões mais densas ao se comparar com a MCM-41, o que pode ser um indicativo de aglomerados de átomos de ferro distribuídos na rede cristalina.

Através das análises por TEM foi possível comprovar que os materiais sintetizados apresentam estruturas organizadas e periódicas e que diferentes fontes de ferro afetam a morfologia da MCM-41.





**Figura 25:** Microscopia eletrônica de transmissão para os materiais MCM-41 e MCM modificadas com ferro.

#### 5.1.1.4 Difractometria de Raios-X (DRX)

Silicatos mesoporosos da família M41S apresentam padrões distintos e bastante conhecidos com picos de difração em  $2\theta=2$ , que são referentes ao arranjo hexagonal da estrutura. Os perfis de DRX das amostras são mostrados na Figura 26.

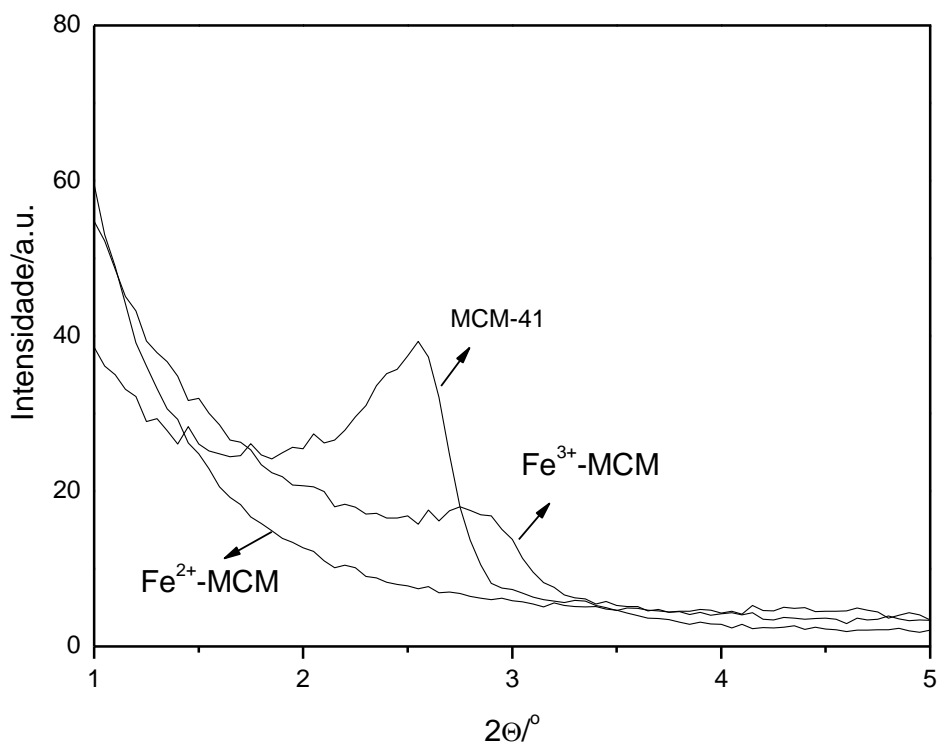
É importante ressaltar que o arranjo dos átomos nesses materiais não é cristalino, dessa forma, o único elemento de ordem estrutural é a disposição periódica dos canais paralelos, a que as reflexões observadas no difratograma são atribuídas.

Os padrões de difração de raios X à baixo ângulo da MCM-41 e dos materiais contendo ferro são mostrados na Figura 26. O pico de difração ( $d_{100}$ ) em torno de  $2\theta \sim 2,5^\circ$  indica a existência de alguma ordem hexagonal intrapartícula.

O padrão de DRX da amostra  $\text{Fe}^{3+}$ -MCM revelou que a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  durante a síntese, afeta fortemente a simetria hexagonal do silicato, tal como pode ser observado pela diminuição na periodicidade dos canais mesoporosos da MCM-41. Além disso, o pico (1 0 0) é deslocado para ângulos maiores, indicativo de substituição isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura do silicato.

Considerando os raios iônicos de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  são de 26 e 40pm, respectivamente, a substituição isomórfica levaria a uma expansão da cela unitária do silicato. No entanto, para manter o equilíbrio de carga, três íons de  $\text{Si}^{4+}$ , na estrutura de sílica, podem ser substituídos por quatro íons  $\text{Fe}^{3+}$ , gerando, assim, uma vacância de oxigênio e causando a compressão da estrutura do silicato, tal como verificado pelo deslocamento da reflexão  $d_{100}$  de  $2,5^\circ$  na amostra MCM-41 para  $2,8^\circ$  na amostra  $\text{Fe}^{3+}$ -MCM. Ao utilizar íons  $\text{Fe}^{2+}$ , observa-se que não há reflexão a baixo ângulo, o que sugere que os íons  $\text{Fe}^{2+}$  causaram um colapso da estrutura hexagonal do silicato.

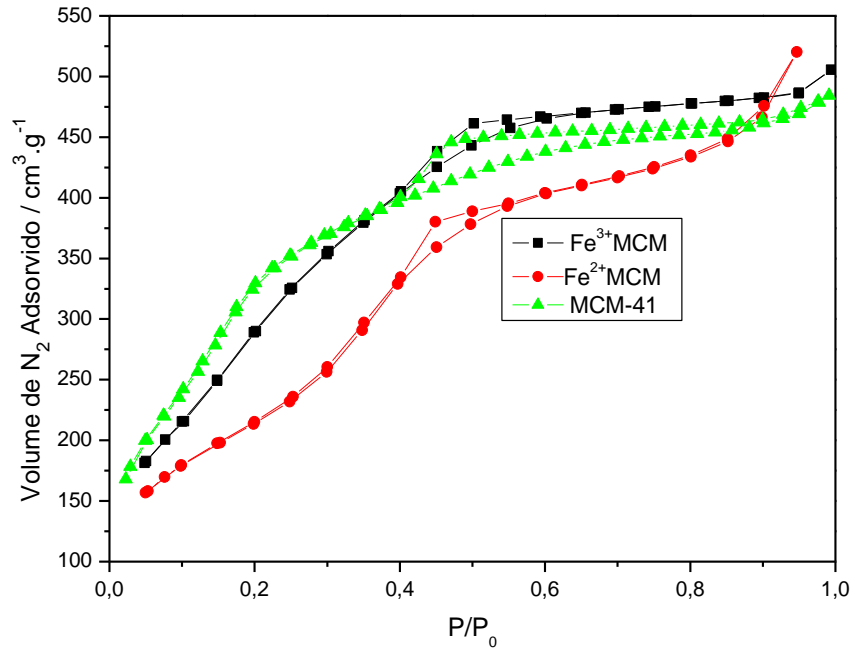
Além disso, os perfis DRX, em ângulos maiores, de  $\text{Fe}^{2+}$ -MCM e  $\text{Fe}^{3+}$ -MCM não apresentaram reflexões características de espécies que contêm ferro, tais como hematita, sugerindo que eles são incorporados na rede silicato e/ou altamente dispersos sobre a superfície do material.



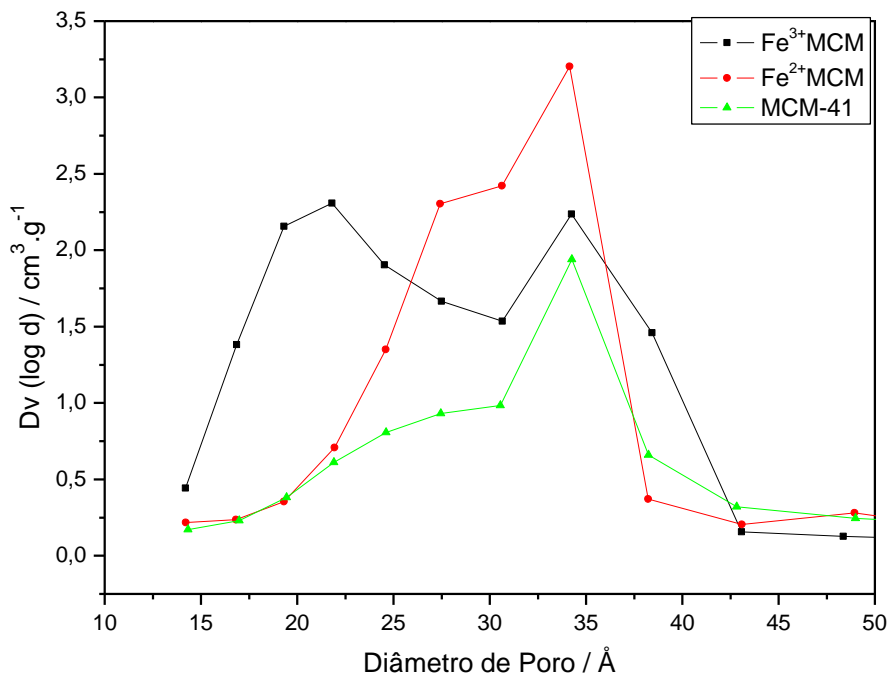
**Figura 26:** Padrões de difração de Raios-X para os materiais MCM-41,  $\text{Fe}^{2+}$ -MCM e  $\text{Fe}^{3+}$ -MCM.

#### 5.1.1.5 Adsorção/dessorção de $\text{N}_2$

O conjunto de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e as correspondentes distribuições de tamanho de poro, seguindo o método BJH, dos materiais MCM-41,  $\text{Fe}^{2+}$ -MCM e  $\text{Fe}^{3+}$ -MCM são mostrados nas Figuras 27a e 27b. As amostras exibiram isotermas do tipo IV, característica dos materiais mesoporosos e um tipo de ciclo de histerese, relacionada com o preenchimento dos mesoporos devido à condensação capilar.



(a)



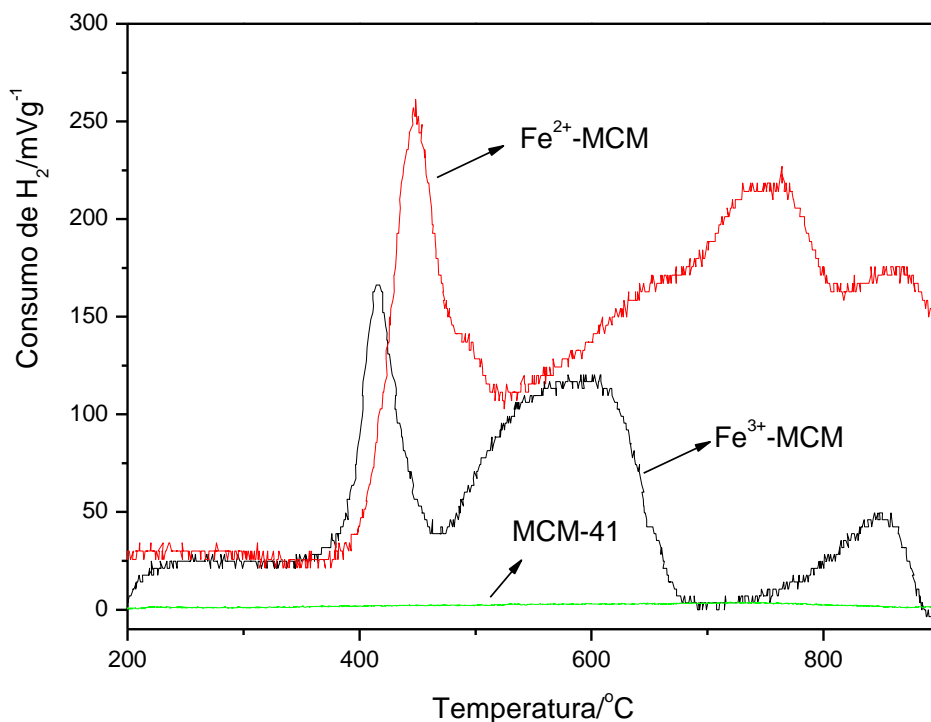
(b)

**Figura 27:** (a) Isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>; (b) distribuição do tamanho de poros para os materiais modificados com ferro.

Os materiais MCM-41, Fe<sup>3+</sup>-MCM e Fe<sup>2+</sup>-MCM apresentaram altas áreas específicas com valores de 1406, 1165 e 799 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. A distribuição de tamanho de poro na amostra MCM-41 é estreita e monomodal, mostrando um diâmetro de poro com pico centrado em 35 Å (Figura 27b). Ambas as amostras que contêm ferro exibiram distribuições mais largas de tamanhos porosos (Figura 27b). Esses resultados indicam maior desordem estrutural dos materiais modificados em comparação com a MCM-41, assim como observado nas micrografias de transmissão, com geração de diferente distribuição dos tamanhos de poros. Assim, a incorporação de espécies de ferro diminui a área superficial BET do silicato. Provavelmente, a forte modificação das propriedades texturais do material mesoporoso após a incorporação de ferro é devido às diferenças significativas entre os raios iônicos em coordenação tetraédrica [73,74].

#### **5.1.1.6 Estudos por Redução à Temperatura Programada (TPR)**

Os materiais modificados com ferro foram submetidos ao estudo por redução à temperatura programada. Para tanto, realizou-se uma varredura de temperatura com taxa de aquecimento programada, sob fluxo de uma mistura dos gases N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. A utilização desta técnica é de grande importância, pois é possível conhecer as mudanças das fases de ferro durante o processo de redução, bem como aferir sobre a reatividade das espécies de ferro presentes nos catalisadores. Os perfis TPR de MCM-41, Fe<sup>2+</sup>-MCM e Fe<sup>3+</sup>-MCM estão apresentados na Figura 28.



**Figura 28:** Perfis à Temperatura Programada de Redução para a série: Fe<sup>3+</sup>-MCM, Fe<sup>2+</sup>-MCM e MCM-41.

Pelo perfil TPR da amostra MCM-41 pode-se observar que não houve o aparecimento de nenhum sinal referente ao consumo de hidrogênio.

De acordo com Cornell e Schuwerthmann [73], óxidos de ferro passam por reduções relativas às mudanças de hematita para magnetita, seguida pela fase metaestável wüstita até ferro metálico, como apresentado no esquema:



Os materiais Fe<sup>2+</sup>-MCM e Fe<sup>3+</sup>-MCM apresentaram três picos de consumo de hidrogênio. O primeiro pico, em ambos os materiais, aparecem por volta de 420°C e pode ser atribuído à redução da hematita em magnetita, sendo essa redução sensível ao tamanho de partículas e também à forma de dispersão dos átomos de ferro na rede, isto pode explicar o deslocamento do primeiro pico do material Fe<sup>2+</sup>-MCM.

O segundo pico de redução para a Fe<sup>2+</sup>-MCM apareceu por volta de 750°C e para Fe<sup>3+</sup>-MCM em 580°C. Esse pico é referente à redução da magnetita em wüstita. Observou-se que para o material Fe<sup>3+</sup>-MCM a redução ocorre em menor temperatura, esse fato pode ser explicado pelos motivos já

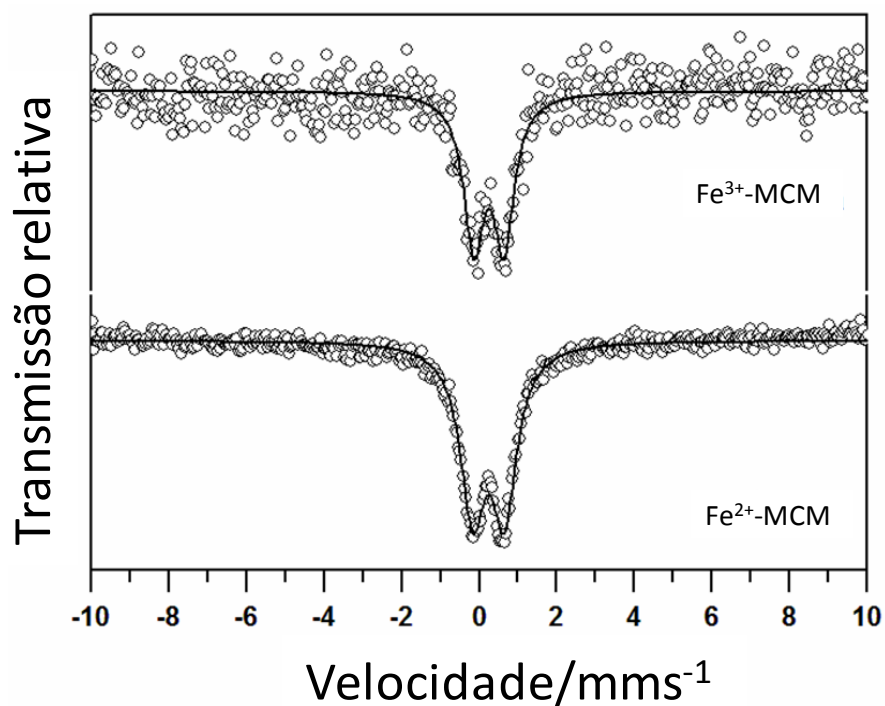
ditos anteriormente, como, dispersão dos átomos de ferro na rede e também diferentes tamanhos de partícula. Esse resultado pode indicar ainda a presença de fase segregada de óxido de ferro na superfície do silicato. O terceiro pico de redução é referente à conversão da wüstita em ferro metálico, em ambos os materiais a redução ocorre por volta de 850°C. Ressaltamos que a literatura [74,75] descreve esses processos para óxidos puros apresentando um perfil de redução em temperaturas menores, o que indica a interação com o suporte mesoporo no presente trabalho.

Os perfis de redução, tanto para a amostra Fe<sup>2+</sup>-MCM quanto para Fe<sup>3+</sup>-MCM, são semelhantes, ambos apresentaram três picos de redução, sendo que o material Fe<sup>2+</sup>-MCM apresentou uma maior resistência à redução, podendo indicar que os átomos de ferro estejam menos disponíveis na superfície do catalisador, dificultando assim sua redução.

As fases de ferro presentes nas amostras deverão ser identificadas com mais detalhes pelos resultados obtidos pela espectroscopia Mössbauer, apresentados em seguida.

#### **5.1.1.7 Espectroscopia Mössbauer**

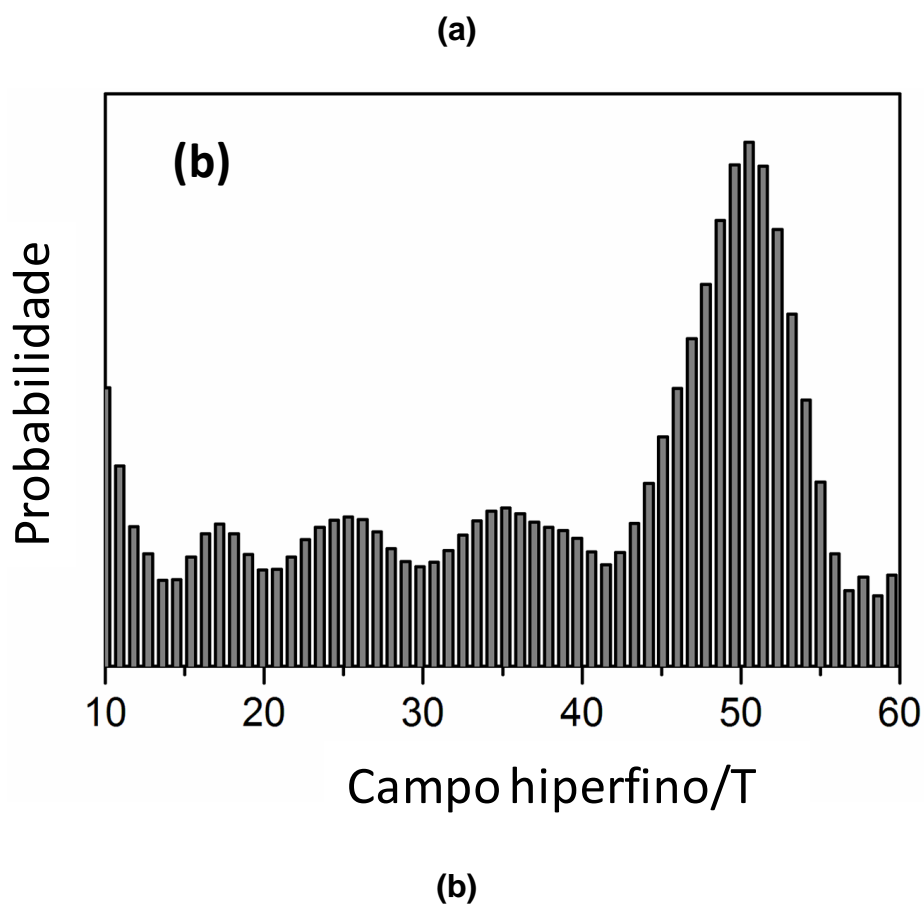
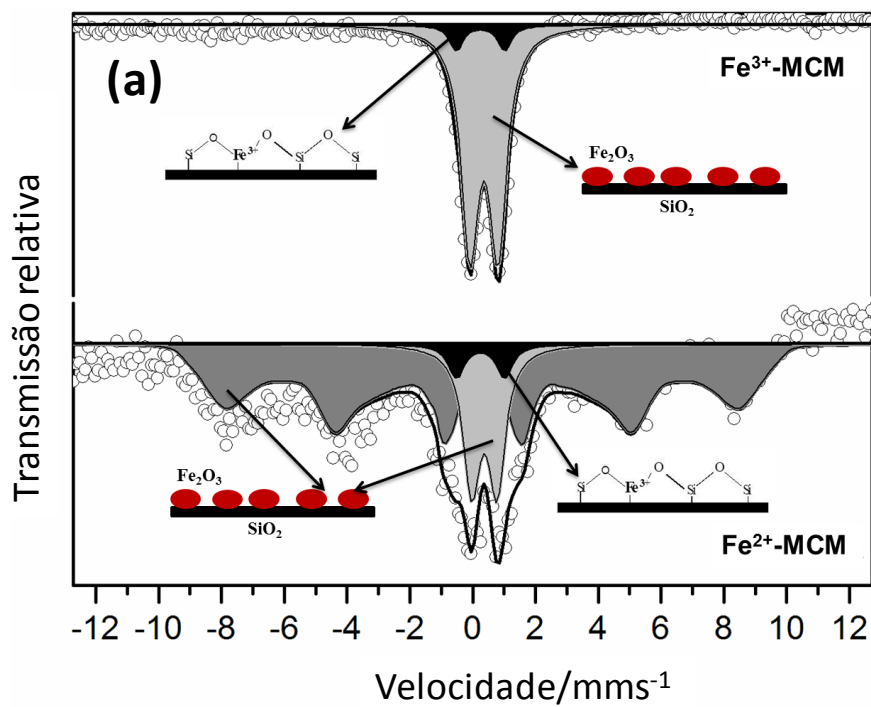
Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente para os materiais Fe<sup>3+</sup>-MCM e Fe<sup>2+</sup>-MCM, são mostrados na Figura 29. Apenas dupletos paramagnéticos foram detectados em ambas as amostras sob essa condição. No entanto, à temperatura ambiente, geralmente não é possível distinguir os óxidos de ferro superparamagnético de ferro paramagnético na estrutura de sílica. Com esses resultados pode-se aferir apenas que, trata-se de materiais com o ferro altamente disperso na superfície ou na rede do silicato mesoporoso devido ao comportamento superparamagnético das fases de ferro.



**Figura 29:** Espectros Mössbauer à temperatura ambiente para Fe<sup>3+</sup>-MCM e Fe<sup>2+</sup>-MCM.

Para melhor compreender a distribuição de ferro no sílicato mesoporoso, as medidas Mössbauer foram realizadas à baixa temperatura (-193°C, Figura 30a). A Figura 30b apresenta o ajuste matemático empregando a distribuição de campo.





**Figura 30:** (a) Espectros Mössbauer à baixa temperatura ( $-193^{\circ}C$ ) para  $Fe^{3+}$ -MCM e  $Fe^{2+}$ -MCM. (b) Distribuição de campo hiperfino para  $Fe^{2+}$ -MCM.

Os parâmetros Mössbauer correspondentes são mostrados na Tabela 4. Os valores de deslocamento isomérico ( $\delta$ ) revelaram que o ferro presente na sílica mesoporosa encontra-se no estado de oxidação trivalente em ambas as amostras. O espectro Mössbauer a baixa temperatura de Fe<sup>3+</sup>-MCM é composto por dois dupletos com diferentes áreas subspectrais relativas. O duplete mais intenso de Fe<sup>3+</sup>, em coordenação octaédrica, pode ser atribuído a hematita superparamagnética dispersa sobre o suporte de sílica ou mesmo na rede cristalina.

**Tabela 4:** Parâmetros Mössbauer obtidos para as amostras Fe<sup>3+</sup>-MCM e Fe<sup>2+</sup>-MCM à temperatura de -193°C.

Amostra	$\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$2\varepsilon_Q$ ( $\Delta$ /mm s <sup>-1</sup> )	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm s <sup>-1</sup> )	AR (%)	Sítio <sup>57</sup> Fe
Fe <sup>3+</sup> -MCM	0,47	0,89	–	0,54	92	Hematita
	0,36	1,54	–	0,50	8	<sup>IV</sup> Fe <sup>3+</sup>
Fe <sup>2+</sup> -MCM	0,43	–0,15	50,5 <sup>a</sup>	0,35	75	Hematita
	0,47	0,81	–	0,65	20	Hematita
	0,36	1,53	–	0,60	5	<sup>IV</sup> Fe <sup>3+</sup>

$\delta$ –Deslocamento isomérico;  $2\varepsilon_Q$ –Deslocamento quadrupolar;  $\Delta$ –desdobramento quadrupolar;  $B_{hf}$ –Campo hiperfino magnético;  $\Gamma$ –Largura de linha; AR–Área subspectral relativa.<sup>a</sup> Máximo da curva de distribuição de campo hiperfino.

Mesmo considerando a fase segregada, a presença do duplete no espectro Mössbauer do material Fe<sup>3+</sup>-MCM sugere que as partículas de hematita estão em escala nanométrica (provavelmente menor do que 10 nm) e estão altamente dispersas sobre a superfície da sílica. O segundo duplete de Fe<sup>3+</sup>, em coordenação tetraédrica com a área relativa de 8%, pode ser atribuído aos Fe<sup>3+</sup> que estão incorporados isomorficamente na estrutura da sílica, substituindo íons Si<sup>4+</sup>.

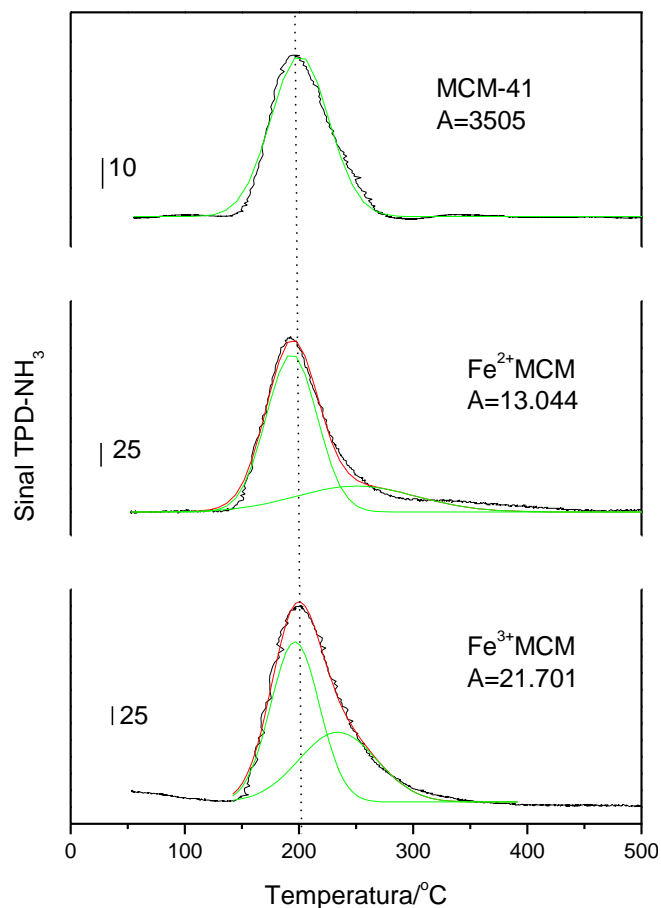
O espectro Mössbauer à baixa temperatura da amostra Fe<sup>2+</sup>-MCM exibiu um sexteto assimétrico com linhas alargadas, devido à distribuição relativamente ampla de tamanho de partícula. O espectro foi ajustado com um modelo de distribuição hiperfina de campo para Fe<sup>3+</sup>, mantendo os dupletos como sítios cristalinos (Figura 14b). O valor de 50,5 T encontrado para o campo hiperfino com maior probabilidade (Tabela 4) é atribuído à presença de hematita. Esse

valor campo hiperfino é acentuadamente menor do que a hematita pura (53,5 T) devido aos efeitos de relaxação superparamagnética. O duplete de  $\text{Fe}^{3+}$  em coordenação octaédrica, com área relativa de 20%, pode ser atribuído a partículas nanométricas de hematita (provavelmente menor do que 10 nm), que estão finamente dispersos na superfície da matriz e também pelo comportamento superparamagnético exibido. O duplete de  $\text{Fe}^{3+}$ , em coordenação tetraédrica com a área relativa de 5% pode ser atribuído ao ferro incorporado na estrutura de sílica [76].

#### **5.1.1.8 Dessorção a Temperatura Programada (TPD-NH<sub>3</sub>)**

A acidez de Lewis, combinada com uma elevada área superficial em uma estrutura mesoporosa, com um tamanho de poro relativamente grande, tornam esses materiais interessantes catalisadores, eficazes para as transformações de moléculas volumosas visando sua degradação ou ainda na obtenção de moléculas com valor agregado para uso em química fina. Além disso, o tamanho em escala nanométrica das partículas de óxido de ferro, a sua elevada dispersão e sua forte interação com a matriz de sílica devem contribuir para uma maior estabilidade desses materiais, além de evitar a lixiviação da fase cataliticamente ativa.

O emprego da técnica TPD-NH<sub>3</sub> permite a medida da densidade de sítios ácidos presentes em superfícies sólidas, utilizando a molécula sonda NH<sub>3</sub>. Nessa técnica, a molécula sonda é adsorvida sobre a amostra e então promove-se a sua dessorção aumentando-se a temperatura de forma controlada. A determinação da quantidade de gás dessorvido e a temperatura ao longo do processo de dessorção são indicativas da quantidade e da força dos sítios ácidos presentes. Os perfis TPD-NH<sub>3</sub> obtidos para os materiais modificados com ferro encontram-se na Figura 31.



**Figura 31:** Perfis TPD-NH<sub>3</sub> para os materiais contendo ferro.

De acordo com os resultados exibidos pelos perfis TPD, as moléculas de amônia que estavam adsorvidas na superfície dos catalisadores começam a dessorver a partir de 150°C e o pico máximo de dessorção da amônia ocorre a uma temperatura de 200°C. Como a dessorção ocorre a uma temperatura relativamente baixa, pode-se dizer que os sítios ácidos são fracos. Os picos fornecidos a baixas temperaturas indicam catalisadores com fracos sítios ácidos, já os picos em altas temperaturas, indicam a presença de catalisadores com sítios ácidos fortes.

Os perfis TPD-NH<sub>3</sub> são bastante semelhantes considerando os materiais modificados com ferro, inclusive, a força dos sítios ácidos produzidos, uma vez que a faixa de temperatura de dessorção é também semelhante para os dois materiais. Observou-se que para o material Fe<sup>3+</sup>-MCM ocorreu maior sinal de

desorção de amônia, indicando geração de maior número de sítios ácidos nesse catalisador. Deve-se considerar, porém, que essa amostra possui maior teor de ferro incorporado. Assim, observando a relação entre a área integrada no pico TPD/quantidade de ferro incorporado x área superficial específica:

$$Razão = \frac{\text{Área TPD}}{\text{Área BET} \times \text{Teor Fe}}$$

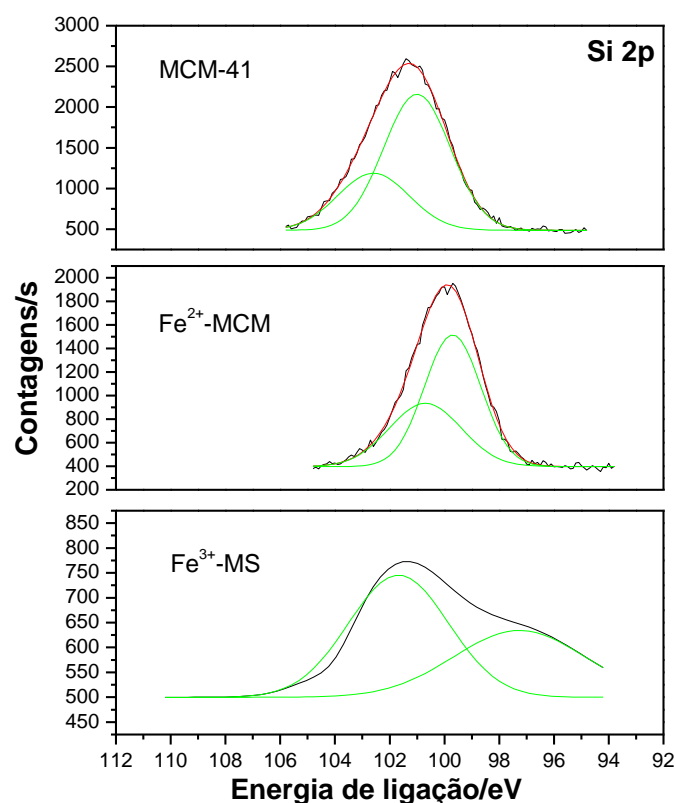
têm-se os valores de 4,37 e 4,54 para os catalisadores Fe<sup>2+</sup>-MCM e Fe<sup>3+</sup>-MCM, respectivamente. Esses valores de normalização indicam que os resultados exibidos pelos perfis TPD das amostras contendo ferro podem ser considerados semelhantes. Isso pode explicar os resultados catalíticos semelhantes nos processos onde os catalisadores de ferro foram utilizados como catalisadores ácidos.

De um modo qualitativo, nota-se que a inserção de átomos metálicos na rede MCM-41, aumenta o aparecimento de sítios ácidos, como já observado por Tanabe e colaboradores. Assim, a análise TPD-NH<sub>3</sub> mostrou que ocorreu a geração de sítios ácidos nos catalisadores modificados com íons metálicos e isso pode ajudar a embasar as explicações das melhores atividades catalíticas dos materiais modificados frente à MCM-41.

#### **5.1.1.9 Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X (XPS)**

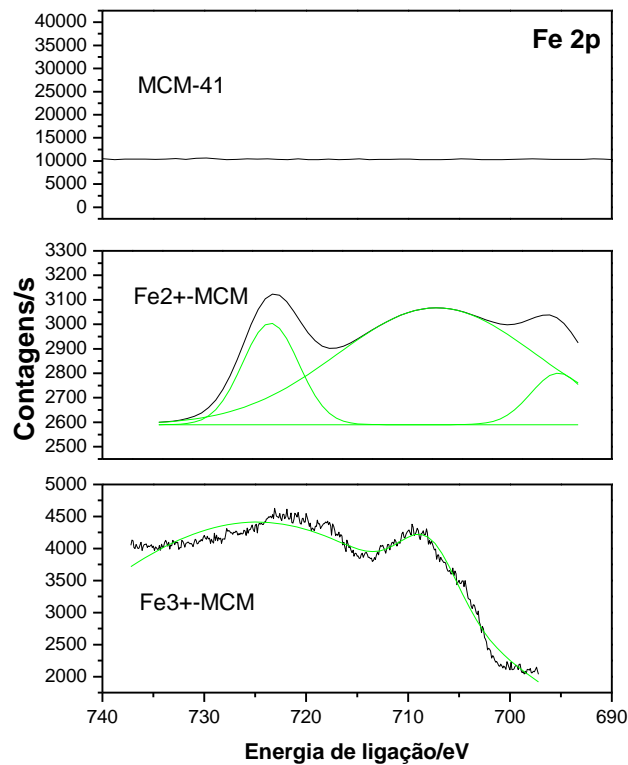
Os materiais também foram analisados por XPS nas regiões de Si2p, Fe2p e O1s. Os espectros obtidos de Si2p de todas as amostras estão na Figura 32. Para a amostra MCM-41 nota-se um pico centrado em 102,8 eV que indica apenas um tipo de nível eletrônico na superfície, tal como silício ligado a oxigênio.

Para Fe<sup>2+</sup>-MCM e Fe<sup>3+</sup>-MCM há um pequeno deslocamento do pico, sugerindo uma forte interação entre os grupos de óxido de ferro e da matriz de sílica. Além disso, a intensidade dos picos de Si2p nestas amostras decresce drasticamente, sugerindo que há um cobrimento da superfície de sílica por óxidos de ferro.



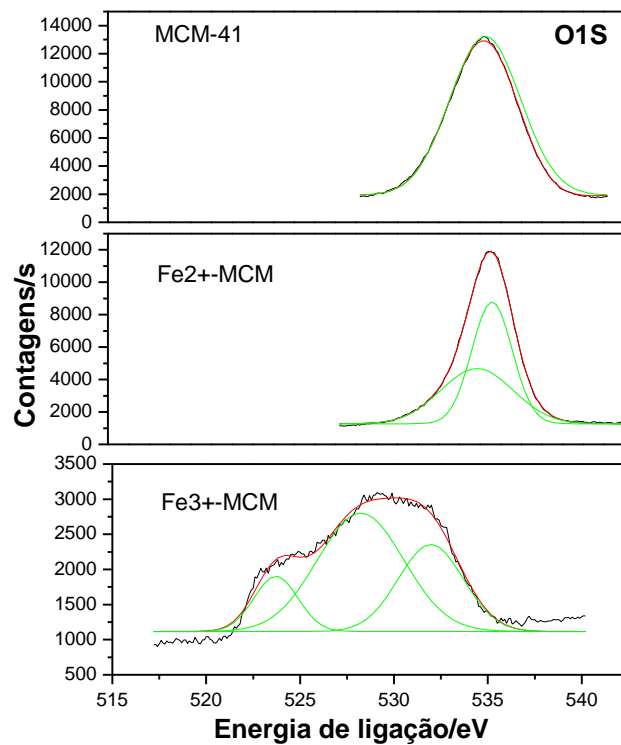
**Figura 32:** Espectros de XPS para as amostras Fe<sup>2+</sup>-MCM e Fe<sup>3+</sup>-MCM

Para os espectros de Fe2p (Figura 33), são notados sinais complexos. Como esperado, para a MCM-41 não há qualquer sinal, indicando a ausência de ferro na estrutura. Por outro lado, os espectros de Fe<sup>2+</sup>-MCM e Fe<sup>3+</sup>-MCM apresentam sinais de Fe2p. O pico em 710 eV na Fe<sup>2+</sup>-MCM é atribuído à Fe<sup>2+</sup>2p<sub>2/3</sub>, o que sugere que esta amostra contém uma pequena quantidade de Fe<sup>2+</sup> na superfície, mesmo após o tratamento térmico em atmosfera de ar. Óxidos de Fe<sup>3+</sup> foram determinados nessa amostra a partir do pico em 720,1 eV (Fe<sup>3+</sup> 2p<sub>3/2</sub>) e (Fe<sup>3+</sup> 2p<sub>1/2</sub>). Na amostra Fe<sup>3+</sup>-MCM, os picos (Fe<sup>3+</sup> 2p<sub>3/2</sub>) e (Fe<sup>3+</sup> 2p<sub>1/2</sub>) são deslocados para 718,4 e 730,7 eV, respectivamente, devido à interação entre os grupos de óxidos de ferro com a matriz de sílica.



**Figura 33:** Espectros de XPS para as amostras Fe<sup>2+</sup>-MCM e Fe<sup>3+</sup>-MCM.

Os espectros de XPS de O1s são mostrados na Figura 34. O espectro da MCM-41 é composto por um único pico centrado em 533,1 eV, devido à ligação Si-O. Nas amostras Fe<sup>2+</sup>-MCM e Fe<sup>3+</sup>-MCM ocorrem deslocamentos que podem ser associados à forte interação sílica com os óxidos de Ferro.



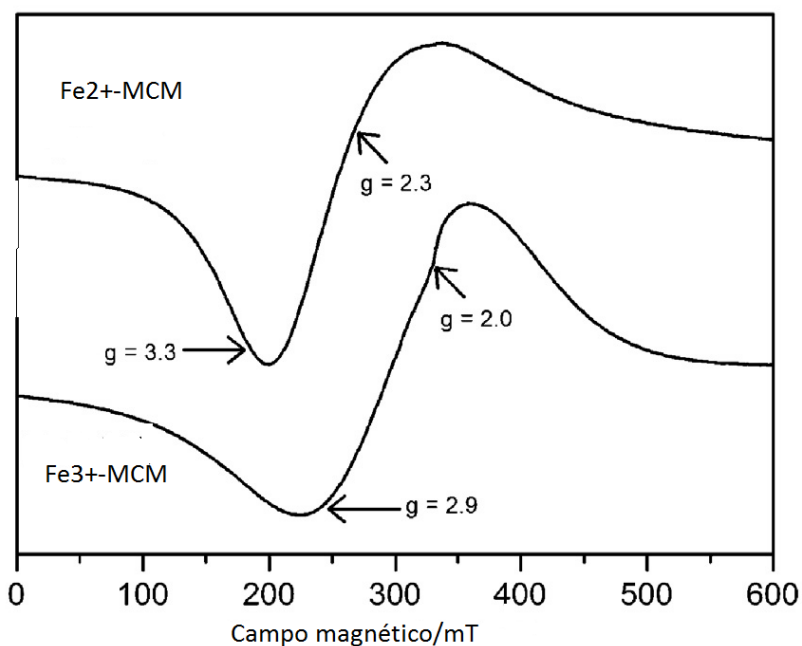
**Figura 34:** Espectros de XPS para as amostras Fe<sup>2+</sup>-MCM e Fe<sup>3+</sup>-MCM

#### 5.1.1.10 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A fim de confirmar a presença de ferro na estrutura da rede de sílica, análises EPR foram realizadas. A espectroscopia de EPR é uma técnica muito sensível para o estudo da natureza e do ambiente de simetria do cristal de ferro em sílica mesoporosa.

O sinal em  $g=3,3$  e  $2,9$  na amostra de Fe<sup>2+</sup>-MCM Fe<sup>3+</sup>-MCM (Fig. 35), respectivamente, pode ser atribuído ao ferro na forma de óxido presente na estrutura, tal como hematita. O sinal em  $g\sim 2$  pode ser atribuído a Ferro coordenado tetraedricamente na rede de sílica. O sinal é mais acentuado na amostra Fe<sup>3+</sup>-MCM, uma vez que esta amostra tem mais ferro tetraédrico.



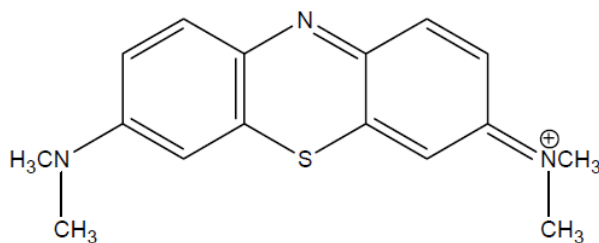


**Figura 35:** Espectros de EPR para as amostras Fe<sup>2+</sup>-MCM e Fe<sup>3+</sup>-MCM

## TESTES CATALÍTICOS

### 5.2.1 Oxidação do Corante Orgânico Azul de Metileno

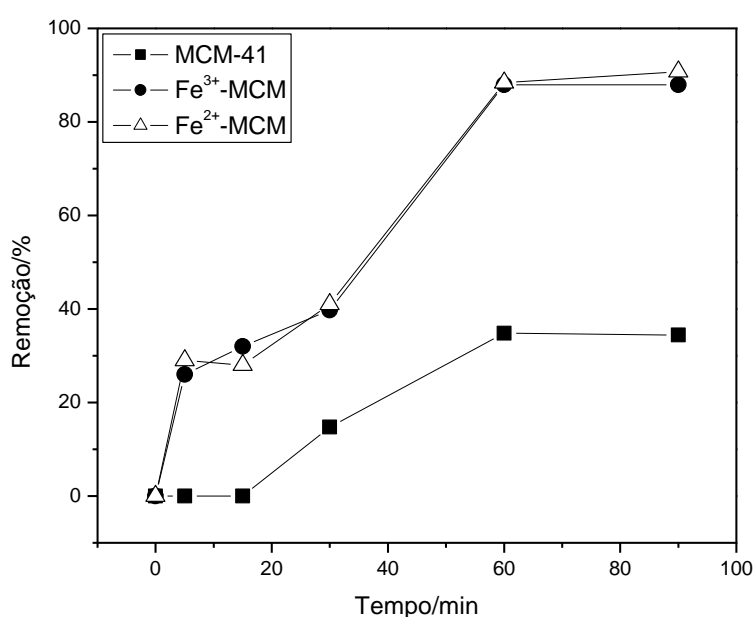
A reação de oxidação do composto orgânico Azul de Metileno (AM) (Figura 36), empregado como molécula modelo, foi utilizada para investigar o efeito da presença dos íons ferro na estrutura dos silicatos mesoporosos em reações de oxidação, empregando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. A seguir serão apresentados resultados empregando os catalisadores Fe<sup>3+</sup>-MCM e Fe<sup>2+</sup>-MCM em reações do tipo Fenton heterogêneo.



**Figura 36:** Estrutura química do corante Azul de Metileno.

A molécula de Azul de Metileno é, frequentemente, utilizada como molécula-polvente referência devida sua alta solubilidade em água, facilidade operacional no monitoramento da degradação e pela natureza da molécula, bastante semelhante aos corantes têxteis e de difícil degradação.

As reações de degradação do AM foram monitoradas pela descoloração da solução em  $\lambda=665$  nm. Os resultados de remoção do corante AM com concentração de 100 ppm utilizando o sistema Fenton são mostrados na Figura 37.



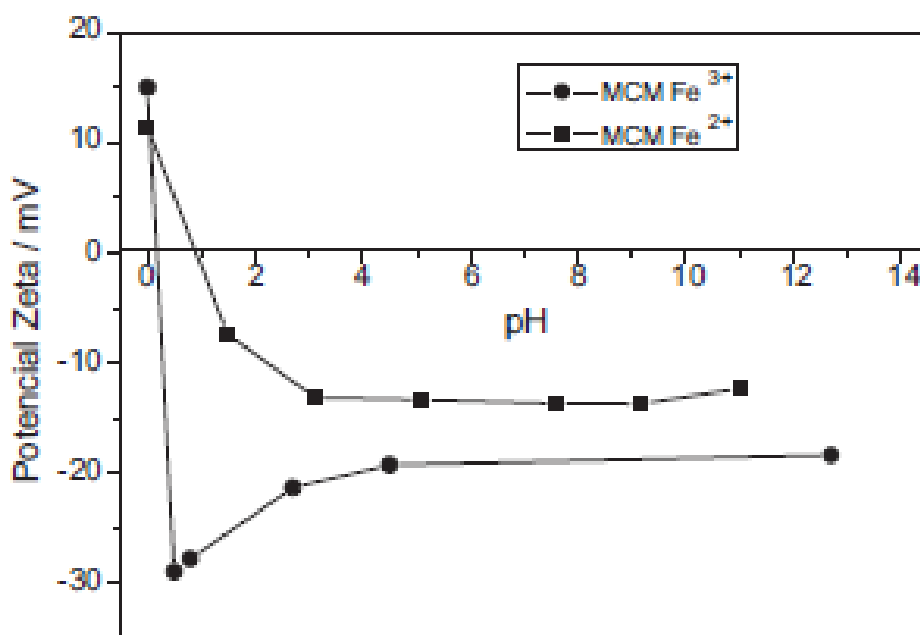
**Figura 37:** Cinética da degradação do azul de metileno 100mgL<sup>-1</sup>: (a) 10mg do material, 9,9mL de azul de metileno, 0,1mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Sistema Fenton heterogêneo).

A figura acima apresenta uma comparação das atividades dos materiais utilizados como catalisadores na oxidação da molécula azul de metileno. Acima de 90 minutos de reação, a oxidação da molécula de azul de metileno manteve-se constante.

Até os 20 minutos de reação, foram removidos da solução por MCM-41, Fe<sup>2+</sup>-MCM e Fe<sup>3+</sup>-MCM cerca de 4, 36 e 43% de solução de azul de metileno

100 ppm. Após 90 minutos de reação, a remoção foi de aproximadamente 30, 69 e 70%, respectivamente. Esses resultados sugerem que a presença de ferro na rede destes silicatos é essencial para promover ativação do sistema Fenton. A MCM-41, mesmo apresentando maior área superficial, apresentou uma menor capacidade de descoloração, ao se comparar com os materiais que contém ferro, devido à impossibilidade de geração de radicais oxidantes através da decomposição de  $H_2O_2$  adicionada ao sistema.

Através do perfil de medida do Ponto de Carga Zero das amostras  $Fe^{2+}$ -MCM e  $Fe^{3+}$ -MCM (Figura 38) nota-se valores de 0,2 e 10, respectivamente, o que sugere que as partículas de sílica, em um  $pH=6,0$  são carregadas negativamente, podendo facilitar a adsorção da molécula catiônica de azul de metileno na superfície. Dessa forma, dois processos devem ser considerados na remoção da cor da solução de azul de metileno: i) adsorção do azul de metileno nas partículas de sílica ii) catálise pelo processo tipo-Fenton.



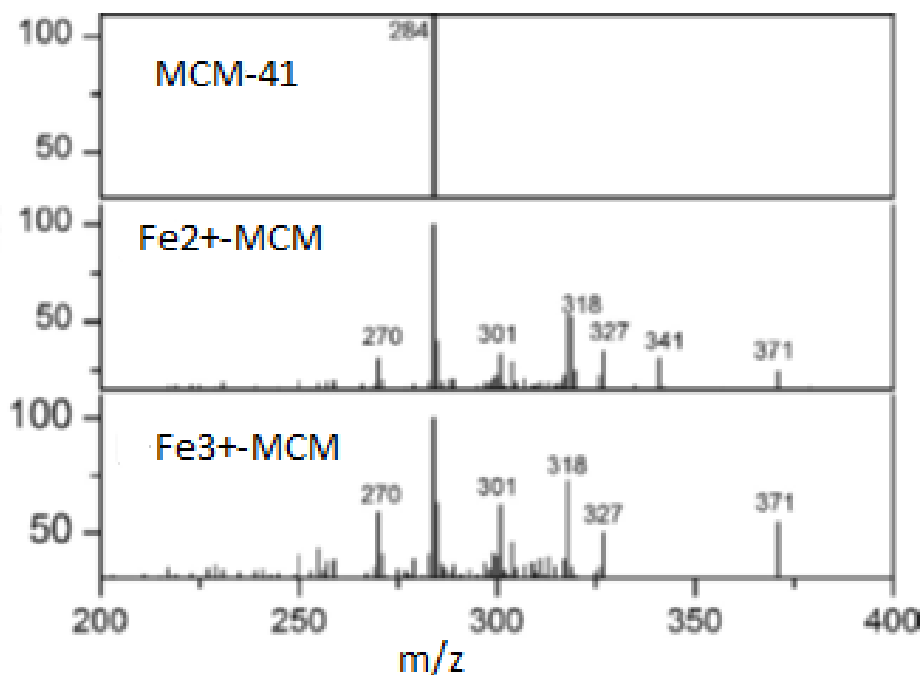
**Figura 38:** Medidas de Potencial Zeta das amostras  $Fe^{2+}$ -MCM e  $Fe^{3+}$ -MCM em uma função do pH.

A fim de elucidar os possíveis intermediários de reação envolvidos no processo de descoloração/degradação do azul de metileno foram realizadas análises por ionização por eletrospray acoplado ao espectrômetro de massas (ESI-MS) e os resultados estão mostrados na Figura 39.

Após 60 minutos de reação, os espectros de massas obtidos, mostraram que a MCM-41 promoveu apenas adsorção da solução de azul de metileno, já os materiais que contém ferro foram capazes de gerar vários fragmentos da molécula, como mostrado na figura 39.

Nota-se a presença de vários fragmentos de  $m/z=270, 301, 318, 371$  nas reações com a presença dos catalisadores  $Fe^{2+}$ -MCM e  $Fe^{3+}$ -MCM, confirmando a atividade catalítica ao invés de apenas adsorção, como na MCM-41.

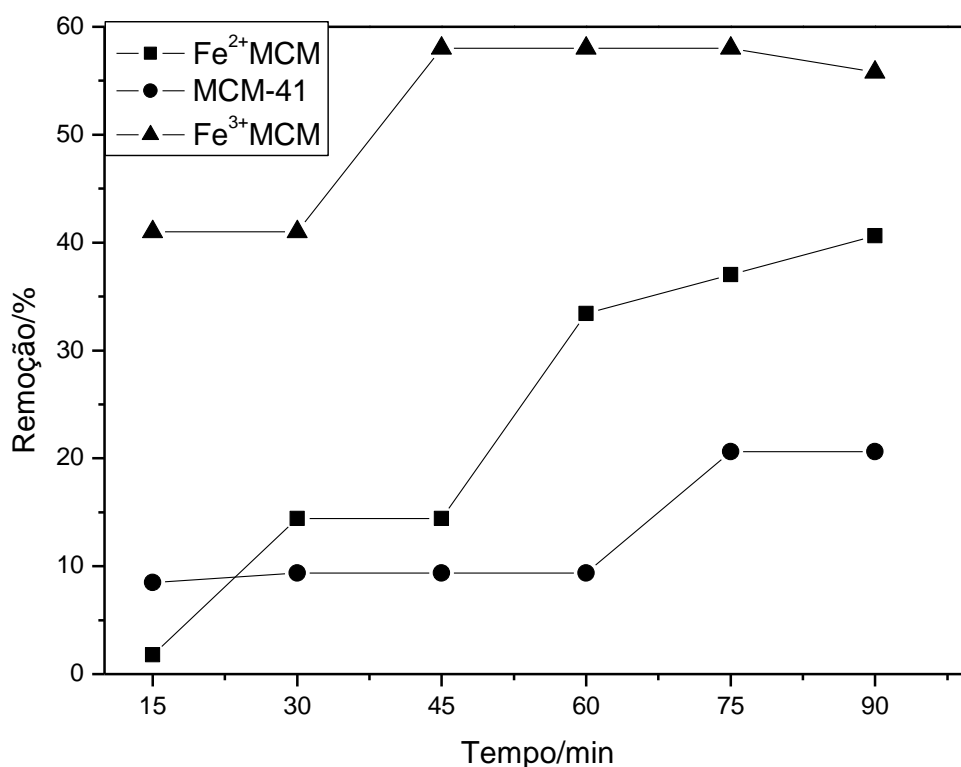
A formação de radicais hidroxila, via sistema Fenton, pode ser confirmada devido a presença do sinal  $m/z=301$ , referente à primeira hidroxilação do anel. Sinais de  $m/z=318$  indicam sucessivas hidroxilações que podem culminar na ruptura do anel e formação de radicais com  $m/z$  inferiores a 270 [77].



**Figura 39:** ESI-MS do azul de metileno após a reação na presença dos catalisadores.

Os resultados de remoção de azul de metileno (AM), empregando o processo Fenton, mostraram que o processo é extremamente eficiente, com elevada remoção nos primeiros minutos de reação. Os dados obtidos via ESI-M mostraram que houve, de fato, a oxidação do corante AM, claramente identificado pela formação dos intermediários.

Os testes baseados na fotocatalise (Figura 40), onde a geração de radicais com potencial oxidante ocorre na presença de radiação ultravioleta e um semicondutor, mostraram que os materiais que contém ferro também apresentaram uma maior capacidade de descoloração da solução de azul de metileno. Isto indica os íons ferro, presentes nas estruturas dos silicatos, atuam como semicondutores, gerando radicais hidroxila a partir da água, que são altamente oxidantes. Entre os materiais, o catalisador  $\text{Fe}^{3+}$ -MCM foi o mais ativo, indicando que a fase segregada pode estar agindo como fonte na geração dos radicais hidroxilas.



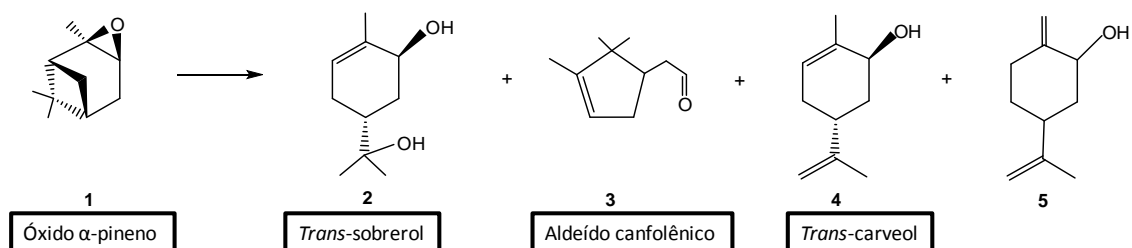
**Figura 40:** Cinética da degradação do azul de metileno  $50\text{mgL}^{-1}$ : (a) 10mg do material, 10mL de azul de metileno (Fotocatalise).

### 5.2.2 Isomerização do óxido de $\alpha$ -pineno: Catalisadores modificados com Ferro

Dado o potencial dos catalisadores obtidos no presente trabalho, principalmente os materiais contendo ferro, os quais apresentaram elevada área

específica e um aumento considerado na acidez medida por TPD-NH<sub>3</sub>, os catalisadores Fe<sup>2+</sup>-MCM e Fe<sup>3+</sup>-MCM foram testados na isomerização, em fase líquida, de óxido de  $\alpha$ -pineno em vários solventes. Os compostos obtidos nessa reação possuem alto valor agregado e, portanto, são de interesse da indústria química. Os testes catalíticos foram realizados no laboratório da Professora. Elena Vitalievna Gusevskaya no Departamento de Química da UFMG.

Transformações de óxido de  $\alpha$ -pineno (1) sob condições ácidas podem resultar em numerosos produtos, por exemplo, *trans*-sobrerol (2), o aldeído canfolênico (3) e *trans*-carveol (4) mostrados na Figura 41.



**Figura 41:** Produtos de transformação do óxido de  $\alpha$ -pineno em catálise ácida.

A maioria dos trabalhos reportados na literatura foi concentrada sobre a síntese de aldeído canfolênico [78-80], ao passo que outros compostos foram geralmente produzidos como produtos minoritários com baixa seletividade. Recentemente, verificou-se que o *trans*-sobrerol, conhecido como uma droga mucolítica, pode ser obtido com excelentes rendimentos a partir de  $\alpha$ -pineno em soluções de acetona, utilizando catalisadores ácidos homogêneos (H3PW12O40) ou heterogênea (Sn e Ce contendo sílica) [81-83]. Motivados por esses resultados e contando com a expertise da Profa. Gusevskaya, iniciamos nosso estudo com os materiais Fe<sup>2+</sup>-MCM e Fe<sup>3+</sup>-MCM em soluções de acetona, com o objetivo de desenvolver alternativas de catalisadores heterogêneos para a síntese de *trans*-sobrerol.

É importante mencionar que o rendimento mais elevado anteriormente relatado de *trans*-sobrerol (30%) foi obtido nas soluções de refluxo dicloroetano de  $\alpha$ -pineno óxido e quantidades catalíticas de TiCl<sub>4</sub> [84].

Os valores representativos de isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno em soluções de acetona são mostrados na Tabela 3. Numa reação na presença de MCM-41, nenhuma conversão foi observada durante 6 horas a 40°C (Tabela 5,

etapa 1). Assim, o material não modificado, MCM-41, não apresenta acidez suficiente para promover qualquer transformação no óxido de  $\alpha$ -pineno. Na presença  $\text{Fe}^{3+}$ -MCM, o óxido de  $\alpha$ -pineno foi muito mais reativo, apresentando uma conversão de 50% durante 3h para o produto trans-sobrerol com seletividade de 60% (Tabela 5, etapa 2).

É importante ressaltar que, juntamente com o trans-sobrerol, o aldeído canfolênico foi formado durante a reação com seletividade de 30%. A seletividade combinada destes dois produtos foi tão elevada que levou a formação de 90% dos produtos principais.

Apenas dois produtos menores foram observados em quantidades detectáveis, ou seja, trans-carveol (4) e o seu isômero álcool alílico (5).

O material  $\text{Fe}^{2+}$ -MCM mostrou uma atividade catalítica semelhante e distribuição similar dos produtos (Tabela 5, etapa 3).

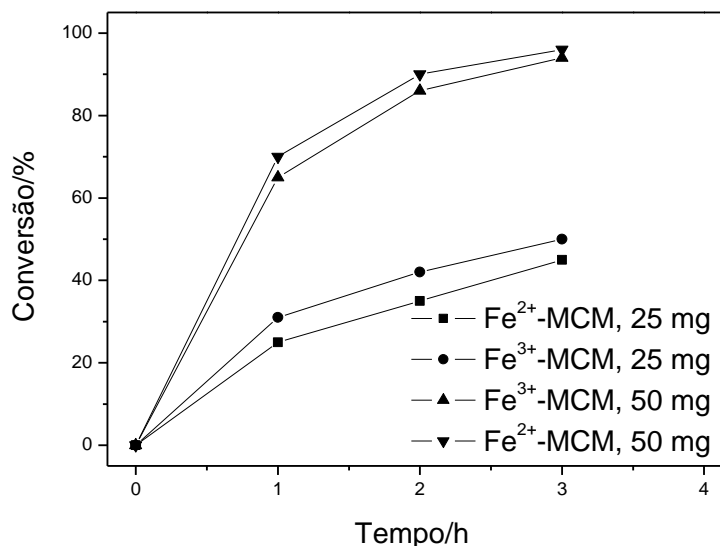
**Tabela 5:** Isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno(1) em solução de acetona.<sup>a</sup>

Etapa	Catalisador	Tempo (min)	Conversão (%)	Seletividade do produto (%)			
				2	3	4	5
1	MCM-41	360	0				
2 <sup>b</sup>	$\text{Fe}^{3+}$ -MCM	180	50	60	30	3	5
3 <sup>b</sup>	$\text{Fe}^{2+}$ -MCM	180	45	58	32	3	5
4	$\text{Fe}^{3+}$ -MCM	180	94	51	35	5	9
5 <sup>c</sup>	$\text{Fe}^{3+}$ -MCM	30	48	52	34	5	7
		180	50	50	36	6	7
6	$\text{Fe}^{2+}$ -MCM	180	96	56	32	4	6
7 <sup>c</sup>	$\text{Fe}^{2+}$ -MCM	15	32	60	30	4	5
		180	35	60	30	4	5
8 <sup>d</sup>	$\text{Fe}^{3+}$ -MCM	360	95	55	25	7	10

<sup>a</sup> Condições: óxido de  $\alpha$ -pineno (0,15 M, 0,75 mmol); catalisador (50 mg) 40°C; volume total de solução na reação: 5 mL. Conversão e seletividade foram determinados por CG baseados na reatividade do substrato. <sup>b</sup> Catalisador: 25 mg. <sup>c</sup>Depois de 30min (etapa 5) ou 15min (etapa 7) o sólido foi filtrado e reservado para utilização posterior. <sup>d</sup>Óxido de  $\alpha$ -pineno (0,60 M, 3,00 mmol).

A representação das curvas cinéticas para as reações de óxido de  $\alpha$ -pineno em soluções de acetona, na presença de silicatos contendo ferro são mostrados na Figura 42. Nota-se que, sob as mesmas condições, a atividade catalítica de ambos os materiais são semelhantes, independentemente do precursor de ferro utilizado para a síntese do catalisador. Com a duplicação da

quantidade de catalisador, as velocidades iniciais de reação aumentaram quase que proporcionalmente, com conversões, praticamente completas, do substrato, alcançadas em 3 horas, independente do catalisador (Figura 42; Tabela 3, etapas 4 e 6). O rendimento combinado de aldeído trans-sobrerol e canfolênico foi cerca de 90% nestas reações, sendo trans-sobrerol responsável por mais da metade do balanço de massa.



**Figura 42:** Isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno catalisado por Fe-MCM em solução de acetona (substrato: 0,75 mmol; volume total: 5,0 mL; 40 °C).

Para melhor compreender a eficiência do catalisador em termos de número de *turnover*, a quantidade de substrato foi aumentada quatro vezes (Tabela 3, etapa 8). Os aldeídos trans-sobrerol e o canfolênico foram obtidos em 80% de rendimento, com um rendimento total dos produtos 2, 3, 4 e 5, aumentados em quantidades significativas.

A lixiviação dos componentes ativos nos materiais Fe<sup>3+</sup>-MCM e Fe<sup>2+</sup>-MCM, sob as condições de reação, foi verificada. As etapas 4 e 6 (Tabela 5) com Fe<sup>3+</sup>-MCM e Fe<sup>2+</sup>-MCM, respectivamente, foram repetidas, no entanto, após o tempo indicado (15 ou 30 min) os catalisadores foram removidos por filtração (Tabela 3, etapa 5 e 7). Nenhuma conversão de óxido de  $\alpha$ -pineno foi observada após a remoção do catalisador, fornecendo forte evidência que a catálise ocorre de forma heterogênea. As soluções da reação não continham quantidades



significativas de espécies ativas e a atividade de ambos, Fe<sup>3+</sup>-MCM e Fe<sup>2+</sup>-MCM, é devido às espécies ativas imobilizadas na rede sílica mesoporosa ou na sua superfície.

O efeito decrescente de área específica da Fe<sup>3+</sup>-MCM sobre a sua atividade (em comparação com Fe<sup>2+</sup>-MCM), parece ser compensado pelo maior teor de ferro. Além disso, através dos estudos por espectroscopia Mössbauer, a dispersão das partículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a superfície Fe<sup>3+</sup>-MCM é mais elevada do que em Fe<sup>2+</sup>-MCM. Como resultado, as reações realizadas sob as mesmas condições mostram curvas de cinética semelhantes (Figura 42) e as distribuições do produto (Tabela 5), independentemente do catalisador de ferro utilizado.

É útil considerar que ocorreu um elevado rendimento combinando a formação de dois compostos caros presentes em fragrâncias. Deve ser mencionado que, na maioria dos sistemas previamente relatados, o principal produto da isomerização de óxido de  $\alpha$ -pineno (geralmente o aldeído canfolênico) é obtido juntamente com numerosos produtos secundários. Ambos os materiais, Fe<sup>3+</sup>-MCM e Fe<sup>2+</sup>-MCM mostraram desempenho catalítico semelhante, apesar das diferenças morfológicas e teor de ferro diferente, o que pode ser explicado pela normalização apresentada na análise TPD-NH<sub>3</sub> onde os catalisadores apresentaram valores similares quando levou-se em conta área BET, acidez e teor de Fe.

Esses resultados mostram que os materiais Fe<sup>3+</sup>-MCM e Fe<sup>2+</sup>-MCM possuem grande potencial para serem utilizados como catalisadores heterogêneos na síntese de compostos valiosos do ponto de vista industrial, a partir de substratos de biomassa.

## CAPÍTULO 6

### 6.1 Conclusão

Os materiais desenvolvidos nesse trabalho mostraram elevado potencial como catalisadores heterogêneos, frente às reações com substratos orgânicos, seja para oxidação ou em reações de isomerização envolvendo sítios ácidos. As elevadas áreas específicas, aliadas ao tamanho de poros na ordem de mesoporos, juntamente com a presença de íons metálicos destacam os catalisadores para aplicações em diversas áreas da química fina.

As propriedades texturais e morfológicas dos silicatos mesoporosos modificados, tanto com íons ferro quanto com íons nióbio, propiciaram aos materiais características desejáveis para um catalisador eficiente.

Um ponto relevante na síntese do precursor MCM é a rota alternativa que desenvolvemos, isto é, o preparo do precursor não exigiu condições drásticas de reações, nem tempo longo de reação e correção do pH, quando comparado com diversos trabalhos na literatura.

Diante dos testes realizados, os materiais mostraram ser catalisadores heterogêneos eficazes em transformação de moléculas orgânicas em vários compostos de alto valor agregado e bons catalisadores para a oxidação de moléculas-modelo de corante, um desafio dentro da química ambiental.

Um destaque merece ser dado à performance dos catalisadores Fe<sup>3+</sup>-MCM e Fe<sup>2+</sup>-MCM nas reações de isomerização do  $\alpha$ -pineno e Nb-MCM na oxidação do  $\beta$ -pineno, uma vez que reações utilizando esses substratos, normalmente são conduzidas com catalisadores homogêneos.

A capacidade de oxidação de compostos poluentes modelo (Azul de metileno e Rodamina-B) indicaram que os materiais apresentam elevada capacidade de remoção/degradação dessa classe de poluente e, pelas análises por ESI-MS foi possível notar que ocorreram reações via radicais \*OH.

## 6.2 Referências Bibliográficas

- [1] Coronas, J., Chemical Engineering Journal, 156 (2010) 236-242.
- [2] Jiang, J.; Xu, Y.; Cheng, P.; Sun, Q.; Yu, J.; Corma, A.; Xu, R.; Chem. Mater., 23 (2011) 4709-4715.
- [3] Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S.; Nature 559 (1992) 710.
- [4] Selvam, P.; Suresh, B.; Sonwane, C.; Ind. Eng. Chem. Rev., 40 (2001) 3237-3261.
- [5] Paulino, I.; Studies in Surface Science and Catalysis, 141 (2002) 93-100.
- [6] Nowak, I.; Ziolek, M.; Chemical Review, 99 (1999) 3603-3624.
- [7] Hornacek, M.; Hudec, P.; Smiesková, A.; Chemical Papers 63 (2009) 689-697.
- [8] Ziolek, M.; Nowak, I.; Kilos, B.; Decyk, P.; Trejda, M.; Volta, J.; Journal of Physics and Chemistry of Solids 65 (2004) 571-581.
- [9] Arends, I.; Sheldon, R.; Applied Catalysis: A, 212 (2001) 175-187.
- [10] Baird, C., Química Ambiental, Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [11] Gil, A., Korili, S., Trujillano, R., Vicente, M. A.; Pillared Clays and Related Catalysts. Springer
- [12] Ziolek, M.; Catalysis Today 90 (2004)145-150.
- [13] Flanigen, E. M.; Stud. Surf. Sci. Catal. 58(1999)13.
- [14] Rouquerol, J., et al., Pure Appl. Chem. 66(1994)1739.
- [15] Chandwadkar, A.J., et al., Zeolites, 13(1993) 470.
- [16] Corma, A. J. Catal.216(2003)298–312.
- [17] Weitkamp, J. Solid State Ionics. 131(2000)175-188.

- [18] A. Corma, H. Garcia, *Catal. Today*, 38(1997)257–308.
- [19] Alfredsson, V., Anderson, M. W.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; Jacob, M.; Bojrup, M.; *Chem. Mater.*, 9, 1997, 2066-2070.
- [20] Ídris, S. A., et al.; *Journal of Hazardous Materials*, 185, 2011, 898–904.
- [21] Beck, J.S. et al.; *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1992, 10834.
- [22] Chen, C.Y. et al.; *Microporous Materials*, 2 (1993) 27-34.
- [23] de Vos, Dirk et al., *Chem. Rev.* 102, 2002, 3615.
- [24] Zhang, W. et al., *Journal American Chemical Society*, 118, 1996, 9164.
- [25] Samanta S. et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 236, 2005, 7.
- [26] Khieu, Q. D. et al, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 65, 2009, 73.
- [27] Guoying Zhang et al., *Langmuir*, 26, 2010, 1362.
- [28] Maria Ziolek, *Catalysis Today* 90, 2004, 145–150.
- [29] Watts, R.J. et al., *Journal of Environmental Engineering*, 131, 2005, 158-164.
- [30] Rongcheng, W.; Jiuhui, Q., *Water Environment Research*, 76, 2004, 2637-2642.
- [31] Pereira, M. C. et al.; *Chemical Engineering Journal* (1996), 166, 2011, 962-969.
- [32] Zhong Yong Yuan et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 973-974.
- [33] Kosslick H. et al., *Appl. Catal. A: Gen.* 184, 1999, 49.
- [34] Savidha R. et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 211, 2004, 165-177.
- [35] Ruihuan Huang et al., *Chemical Engineering Journal* 180, 2012, 19-24.
- [36] Jung-Sik Choi et al., *Catalysis Today* 111, 2006, 280-287.
- [37] Nogueira, A.E. et al.; *Topics in Catalysis*, 2011, 54, 270-276.
- [38] Nakajima K. et al.; *Chemistry of Materials*, 2010, 22 (11), 3332-3339.

- [39] Abdel-Rehim, M. A.; Santos, A. C. B.; Camorim, V. L. L.; Faro JR, A. C. Applied Catalysis A: General, 2006, 305, 112.
- [40] Prado, A. G. S.; Bolzon, L. B.; Pedroso, C. P.; Moura, A. O.; Costa, L. L. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 82, 219.
- [41] Silva, A. C.; Carvalho, K. T.; Gonçalves, M.; Oliveira, L.C.A., . Química Nova, 2007,32, 1373.
- [42] K. Tanabe, Catalysis Today 78, 2003, 65-77.
- [43] M. Ziolek, Catalysis Today 78, 2003, 47-64.
- [44] V. Parvulescu, C. Anastasescu, C. Constantin, B. L. Su, Catal. Today 78, 2003, 477-485.
- [45]Cristina García-Sancho et al., Applied Catalysis B: Environmental 108, 2011, 161.
- [46] I. Nowak, Stud. Surf. Sci. Catal. 142, 2002, 1363-1370
- [47] I. Nowak et al., Applied Catalysis A: General 325, 2007, 328-335
- [48] J.M.R. Gallo, H.O. Pastore, U. Schuchardt, J. Non-Crystalline Solids 354, 2008, 1648-1653.
- [49] J.Y. Ying, J. Catal. 203, 2001, 18-24.
- [50] J.M.R. Gallo et al., Journal of Catalysis 243, 2006, 57-63.
- [51] Oller, I. et al., Science of the Total Environment 409, 2011, 4141–4166.
- [52] Guerra, R.; Chemosphere, 44, 2001, 1737-1747.
- [53] Hirvonen, A.; Tuhkanen, T.; Kalliokoski, P.; Wat. Sci.Tech. 33, 1996, 67.
- [54] Vinodgopal, K.; Peller, J.; Makogon, O.; Kamat, P. V.;Wat. Res. 32, 1998, 3646.
- [55] Kammradt, P.B. Dissertação de mestrado, UFPR, 2004.
- [56] de Morais,J.L.,et al.; Journal of Harzadous Materials, 123 (2005)181.

- [57] Titus, M. P. et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 2004, 219.
- [58] Fox M. A. et al., *Chem. Rev.* 93, 1993, 341.
- [59] Nogueira, R. F. A., Jardim, W. *Química Nova*, 21, 1998, 69.
- [60] Pruden, A. L.; Ollis, D. F.; *J. Catal.* 1983, 83, 404. 12.
- [61] Pruden, A. L.; Ollis, D. F.; *Environ. Sci. Technol.* 1983, 17, 628 Lu, G.; Linsebigler, A.; Yates, J. T. Jr.; *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 7626.14.
- [62] Wong, J. C. S.; Linsebigler, A.; Lu, G.; Fan, J.; Yates, J.T. Jr.; *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 335.
- [63] Fenton, H.J.H., *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65, 1894, 899-910.
- [64] Machado, A.E.H. et al., *Wast Water*, 7, 2004, 583.
- [65] Neyes E., et al., *Journal of Hazardous Materials B*, 98, 2003, 33.
- [66] Pérez, M. et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 36, 2001, 63.
- [67] Beck et al., *Chem. Mater.* 6, 1994, 1816.
- [68] Esteves, A. et al.; *Catal Commun.* 10 (2008) 330.
- [69] Ziolk, M., et al.; *Catal. Lett.* 45 (1997) 259.
- [70] Tanabe K., *Catalysis Today* 78, 2003, 65-77.
- [71] A.A. de Oliveira, et al.; *Catal. Lett.* 130 (2009) 424–431.
- [72] Silva, A. C., et al.; *Appl. Catal. A* 357 (2009) 79-84.
- [73] Cornell, R. M. et al.; Weinheim: Wiley, 2003, p.664.
- [74] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3169–3183.
- [75] J.A. Ritter, R.T. Yang, *Chem. Eng. Sci.* 46 (1991) 563–574.
- [76] I.R. Guimaraes, A. Giroto, L.C.A. Oliveira, M.C. Guerreiro, D.Q. Lima, J.D. Fabris, *Appl. Catal. B* 91 (2009) 581–586.

- [78] P.J. Kunkeler, J.C. van der Waal, J. Bremmer, B.J. Zuurdeeg, R.S. Downing, H. van Bekkum, *Catal. Lett.* 53, **1998**, 135.
- [79] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P.A. Jacobs, D.E. De Vos, *Chem. Eur. J.* 12, **2006**, 7353.
- [80] N. Ravasio, F. Zaccheria, A. Gervasini, C. Messi, *Catal. Commun.* 9, **2008**, 1125.
- [81] K.A. da Silva Rocha, I.V. Kozhevnikov, E.V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A* 294, **2005**, 106.
- [82] K.A. da Silva Rocha, J.L. Hoehne, E.V. Gusevskaya, *Chem. Eur. J.* 14, **2008**, 6166.
- [83] V.V. Costa, K.A. da Silva Rocha, L.F. de Sousa, P.A. Robles-Dutenhefner, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* 345, **2011**, 69.
- [84] J. Kaminska, M.A. Schwegler, A. Hoefnagel, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 111, **1992**, 432.